DIE ADSORPTION VON SCHWEFLIGER SÄURE AN PLATIN, EISENOXYD UND CHROMOXYD

Von der Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

DISSERTATION

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. ERICH GOEBEL
aus Breslau

Referent: Prof. Dr. phil. B. Neumann
Korreferent: Prof. Dr. phil. Dr. Ing. e. h. O. Ruff
Tag der mündlichen Prüfung: 4. März 1933

Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35

Meinem hochverehrten Lehrer, dem Direktor des Chemisch-technologischen Instituts und derzeitigen Rektor der Technischen Hochschule Breslau, Herrn Prof. Dr. phil. B. Neumann, gestatte ich mir, meinen ergebensten Dank für seine freundliche Unterstützung und Beratung auszusprechen.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Erscheint auch in der „Zeitschrift für Elektrochemie" Band 39, S. 352 und S. 672 (1933)

Bodenstein[1]) war der erste, der für den Schwefelsäurekontaktprozeß wahrscheinlich machte, daß am Platin der Adsorptionsvorgang die Reaktionsbeschleunigung verursacht. Keppeler[2]) beschäftigte sich mit der Adsorption von SO_2 am Eisenoxyd, er maß die Adsorption der schwefligen Säure an Kiesabbränden. Seit dieser Zeit sind zahlreiche Arbeiten über Adsorption erschienen. Zu nennen sind hier besonders Taylor und seine Mitarbeiter in Amerika und Magnus und Mitarbeiter in Deutschland. Im allgemeinen hat man sich auf die Untersuchung der Adsorption von Gasen an Metallen und Kohle beschränkt, und dabei sind meist auch nur Messungen bei niedrigen Temperaturen ausgeführt worden, so sind z. B. Messungen der Adsorption von SO_2 an Platin ebenfalls nur bei Zimmertemperatur bekannt. Da sich aber gerade die katalytischen Vorgänge am Platin bei viel höherer Temperatur abspielen, geben diese Messungen auf viele Fragen keine Antwort. Aus diesem Grunde wurde die Adsorption des Schwefeldioxyds an Platin auch bei höheren Temperaturen untersucht.

Noch viel weniger weiß man über die Adsorption von Gasen an Oxyden. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich deshalb auch mit der Adsorption von Schwefeldioxyd an Eisenoxyd und Chromoxyd, und zwar in verschiedenen Temperaturgebieten.

Da die Kenntnis der Adsorptionswärme von Wichtigkeit für die Beurteilung der Vorgänge an der Oberfläche der Kontaktsubstanzen ist, und Messungen an Metallen spärlich, an Oxyden so gut wie nicht vorhanden sind, so wurden auch eigene Messungen über die Adsorptionswärme des Schwefeldioxyds, und zwar auch bei höherer Temperatur, ausgeführt.

Apparatur.

Es wurden zwei Apparaturen benutzt, die nachstehend kurz beschrieben seien: Die eine einfachere (Apparatur I) dient nur zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen und ist im Prinzip die gleiche, wie sie schon von Titoff[1]) verwendet wurde. Apparatur II ist gleichzeitig als Kalorimeter ausgebildet und gestattet, die Adsorptionswärmen direkt zu messen.

App. I (Fig. 1) besteht aus einem 500 ccm fassenden Glaskolben A als Vorratsgefäß für SO_2. Durch einen Quecksilber-Dreiweghahn H_2 steht der Kolben mit einer Kapillare in Verbindung, an die einerseits ein Mac Leod-Manometer angeschlossen werden kann und auf der andern Seite die eigentliche Adsorptionsapparatur angefügt ist. Als Verbindungshähne wurden anfangs Quecksilber-Dreiweghähne verwendet, die aber sehr oft undicht wurden. An ihrer Stelle wurden deshalb einfache Zweiweghähne verwendet (Hahn H_3 und H_4). Sämtliche Hähne und Schliffe wurden mit Ramsayfett gedichtet, und zwar so, daß nur der obere Teil der Hähne stark gefettet wurde, um eine Adsorption des SO_2 durch das Fett zu vermeiden. Die Hähne mit zerflossenem Phosphorpentoxyd zu schmieren erwies sich als unzweckmäßig, da P_2O_5 nach und nach Wasser anzieht und dann nicht mehr genügend dicht hält. Als Adsorptionsgefäß diente ein Glaskölbchen B, das etwa 25 ccm Inhalt hatte und durch einen Schliff mit der Kapillare in Verbindung stand, die dann zu dem Quecksilbermanometer C und weiter zur Vakuumpumpe führte. Die Füllung geschah durch einen zweiten Schliff, der durch ein unten zugeschmolzenes Glasrohr abgeschlossen wurde. Um das Adsorptionsgefäß auf die gewünschte Temperatur zu bringen, wurde für Temperaturen bis 100° ein Ölbad verwendet, in welchem ein Thermometer K, der Rührer L, angetrieben vom Motor M und ein Luft-Quecksilber-Thermoregulator eingebaut waren. Die Schaltung geht aus der Skizze hervor. Die Temperatur konnte auf $\pm$ 0,5°, meist sogar auf $\pm$ 0,2° genau gehalten werden. Für Temperaturen über 100° wurde ein elektrischer Ofen benutzt. Die Temperaturmessung erfolgte durch ein geeichtes Quecksilberthermometer, bei höheren Temperaturen mit einem Silber-Nickel-Thermoelement. Der Ofen bzw. das Ölbad wurden nach oben hin durch Asbestplatten und Asbestwolle gut isoliert, so daß die aus dem

[1]) Bodenstein, Ztschr. physikal. Chem. **60**, 1 (1907).

[2]) Keppeler, Ztschr. angew. Chem. **21**, 577 (1908).

[1]) Titoff, Ztschr. physikal. Chem. **74**, 641 (1910).

Ofen herausragenden Teile der Apparatur annähernd Zimmertemperatur hatten. Die Temperatur wurde dauernd durch einige Thermometer kontrolliert und aus der abgelesenen Temperatur für die einzelnen Stücke der Kapillaren eine Mitteltemperatur für die Berechnung gewonnen.

App. II besteht ebenfalls aus Vorratsgefäß, Adsorptionsgefäß und Manometer, sämtlich verbunden durch Kapillaren. Als Vorratsgefäße dienten zwei Büretten: Die kleinere E faßte

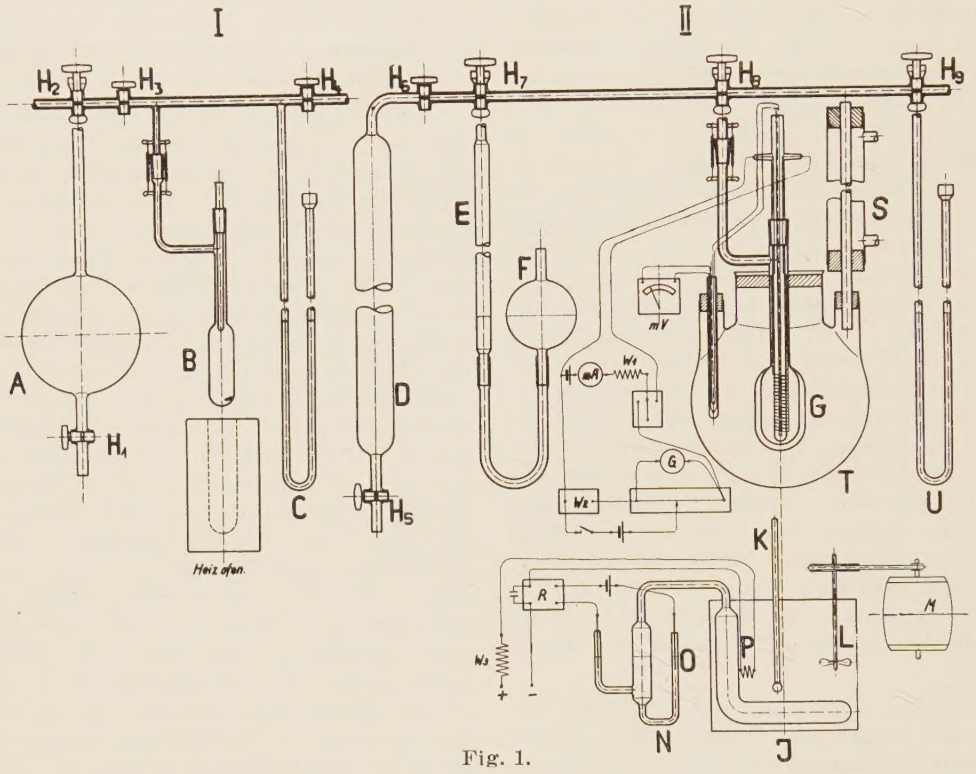

Fig. 1.

100 ccm, als Sperrflüssigkeit diente Quecksilber in der Niveaukugel F; durch Heben und Senken dieser Kugel konnte SO_2 angesaugt, bzw. in die übrige Apparatur hineingedrückt werden. Bei den Versuchen mit größeren Mengen Adsorbens (z. B. beim Chromoxyd) wurde das hineingedrückte SO_2 augenblicklich adsorbiert, so daß es nicht möglich war, den Abfall des Druckes mit der Zeit zu beobachten. Um diesen Abfall zu verlangsamen und den Anfangsdruck messen zu können, wurde eine größere Bürette D (Inhalt etwa 500 ccm) mit dem Adsorptionsgefäß verbunden. Diese Bürette war durch einen Hahn H_5 abgeschlossen. Der Druck wurde im Manometer U abgelesen. Die Hähne waren hier zunächst gewöhnliche Dreiweghähne, die aber sehr bald durch Quecksilber-Dreiweghähne ersetzt wurden.

Da beabsichtigt war, mit dieser Apparatur auch direkte Adsorptionswärmemessungen vorzunehmen, mußte das Adsorptionsgefäß G gleichzeitig als Kalorimeter gebaut werden. Für Adsorptionswärmemessungen bei tiefen Temperaturen und bei Zimmertemperatur sind in der Literatur verschiedene Meßgefäße angegeben; eine Zusammenstellung dieser Arbeiten gibt Eucken im Handbuch der Experimentalphysik von Wien und Harms Band 8, Teil 1, Seite 655 ff. Adsorptionswärmen bei höheren Temperaturen sind nur ganz selten direkt gemessen worden. Kälberer und Schuster[1]) maßen die Adsorptionswärmen von Kohlendioxyd an Kieselsäuregel bis 75°, Blench und Garner[2]) Adsorptionswärmen desselben Gases an Kohle bis 450° im elektrischen Ofen. Eigene Versuche ergaben jedoch, daß es unmöglich ist, im elektrischen Ofen eine genügende Temperaturkonstanz zu erzielen. Die Apparatur von Blench und Garner wurde von Mc Kie[3]) verbessert, er regulierte die Temperatur eines Kupferblockes durch einen Quecksilberthermoregulator, der ein elektromagnetisches Relais betätigte. Da aber bei den eigenen Versuchen mit einem derartigen Relais keine ausreichende Genauigkeit der Temperatur erzielt wurde, wurde auch von diesem Kalori-

[1]) Kälberer und Schuster, Ztschr. physikal. Chem. A. **141**, 270 (1929).

[2]) Blench und Garner, Journ. chem. Soc. **125**, 1288 (1924).

[3]) Mc Kie, Journ. chem. Soc. **130**, 2870 (1928).

meter, in dem Messungen von Adsorptionswärmen bis 200° vorgenommen wurden, kein Gebrauch gemacht. Für Zimmertemperatur genügt ein Paraffinölbad, in das, wie oben beschrieben, ein Temperaturregler eingebaut war. Bei höheren Temperaturen, also schon bei 100°, arbeitete der Temperaturregler bei den verhältnismäßig geringen Wärmetönungen nicht mehr genau genug, so daß für diese Temperatur ein Wasserdampfbad gewählt wurde. Das Gefäß G wurde in einen Dreihalsglaskolben T von 1½ Liter Inhalt durch einen Korkstopfen eingesetzt, darin Wasser zum Sieden gebracht und durch den aufgesetzten Kühler S wieder kondensiert. Wichtig ist hierbei eine gute Isolierung des Dampfbades, die durch ringsherum befestigte Asbestplatten vorgenommen wurde. Für höhere Temperaturen waren ebenfalls Dampfbäder in Aussicht genommen, so wurden Versuche mit Tetralin (Sp. 206°) und später mit Anilin (S. P. 184°) gemacht. Tetralin bewährte sich nicht, weil es sich schon nach kurzer Zeit zu einer braunen Masse zersetzte; wahrscheinlich wurde diese Zersetzung katalytisch beschleunigt durch den aufgesetzten Messingkühler S. Die größte Schwierigkeit war aber die, einen auf längere Zeit (eine Versuchsreihe dauerte etwa eine Woche) dicht haltenden Verschluß zu finden. Korkstopfen, wie sie für Wasserdampf verwendet wurden, wurden bald von den organischen Dämpfen derart ausgelaugt, daß sie undicht wurden. Es wurden dann auf die Hälse des Glaskolbens eiserne Verschlußkappen gesetzt, die durch Kitte, die aus Mennige mit Glyzerin bzw. Wasserglas mit Schlämmkreide bestanden, befestigt wurden. Doch konnte auch auf diese Weise kein dichter Verschluß erzielt werden, so daß die direkten Adsorptionswärmemessungen bei Temperaturen über 100° fallen gelassen werden mußten. Weitere große Schwierigkeiten machte der Bau des Kalorimetergefäßes. Die in der Literatur erwähnten Gefäße genügen alle nicht für Messungen bei höheren Temperaturen. Von der einfachen Apparatur I wurde das Adsorptionsgefäß übernommen. Um eventuelle Temperaturschwankungen des Heizbades nach Möglichkeit zu vermindern, wurde das Gefäß in ein weiteres eingeschmolzen und der dazwischen liegende Raum evakuiert. Durch einen Schliff wurde ein Glasrohr eingeführt, das als Thermoelementschutzrohr und zugleich als Träger der Heizspirale dient. Die entwickelte Wärme wurde gemessen durch eine Thermosäule, bestehend aus 12 einzelnen Thermoelementen aus Kupfer-Konstantandrähten. Die „heißen" Lötstellen steckten in dem Glasrohr und reichten in das Adsorbens hinein, die „kalten" Lötstellen wurden durch den einen seitlichen Hals des Glaskolbens in das Dampfbad eingeführt, so daß nur die jeweils entwickelte Wärmemenge gemessen wurde, nicht die Temperatur des Dampfbades. Die einzelnen Drähte waren durch Glaskapillaren und dünne Gummischläuche gegeneinander isoliert. Die Eichung des Kalorimeters wurde auf elektrischem Wege vorgenommen; der Strom dazu wurde einem 2-Volt-Akkumulator entnommen und durch einen Widerstand W_1 und ein Milliampèremeter dem Heizdraht zugeführt. Als Heizdraht diente ein Konstantandraht von 0,25 mm Durchmesser, dessen Eignung für die vorliegenden Versuche eingehend ausprobiert wurde. Es wurde zunächst versucht, den Draht gegen den Einfluß des Schwefeldioxyds zu schützen und gleichzeitig Adsorption des Gases am Draht zu verhüten, indem er mit einer leicht schmelzenden Emaille überzogen wurde. Doch platzte diese bei geringem Erwärmen ab. Darauf wurde festgestellt, ob der Draht ungeschützt der schwefligen Säure ohne Veränderung standhält: Ein Stück des Drahtes wurde in einer SO_2-Atmosphäre immer etwa 24 Stunden auf Temperaturen zwischen 120 und 410° gehalten und durch häufige Widerstandsmessungen etwaige Veränderungen des Drahtes festgestellt. Bis 300° blieb der Draht unverändert, bei 340° traten nach etwa 20 Stunden Schwankungen im Widerstand auf, der Draht wurde von SO_2 angegriffen, was auch nach dem Herausnehmen an dem vorhandenen roten Kupferoxydul zu erkennen war. Ähnlich war es bei 410°, hier riß der Draht nach kurzer Zeit an mehreren Stellen. Für Messungen in Schwefeldioxyd bis 300° konnte also der Draht ohne besondere Schutzmaßnahmen verwendet werden, vorausgesetzt, daß in einem Blindversuch die Adsorption am Draht festgestellt wurde. Der Konstantandraht wurde also auf das Glasrohr aufgewickelt und mußte dann durch dieses hindurchgeführt werden. Zu Anfang geschah das an den beiden Enden der Spirale, doch gab diese Art der Durchführung öfters zu Undichtigkeiten Anlaß, so daß der Draht außen, zu beiden Seiten des Glasrohres hochgezogen, teilweise durch Glaskapillaren isoliert, und erst kurz unterhalb des Schliffes, also außerhalb der erwärmten Zone, durch das Glasrohr hindurchgeführt wurde. Die Dichtung wurde hier mit weißem Siegellack vorgenommen.

Beide Apparaturen konnten durch eine angeschlossene Vakuumpumpe evakuiert werden. Zuerst wurde eine Oberhoffer-Beutell-Pumpe[1]) verwendet, die ein Vakuum von 0,02 mm ermöglichte. Der große Nachteil dieser Pumpe, mit der fast alle im folgenden beschriebenen Versuche ausgeführt wurden, waren die unzähligen Schliffe und Hähne. Das Hahnfett wird bei längerer Einwirkung von SO_2 immer etwas ange-

[1]) Chem. Ztg. **34**, 1342 (1910). Stahl und Eisen **38**, 107 (1918) und **39**, 1586 (1919).

griffen und muß oft erneuert werden. Das Quecksilber wird durch mitgerissenes Fett sehr bald unbrauchbar, und es dauert ziemlich lange Zeit, bis ein brauchbares Vakuum erreicht ist, deshalb wurde später eine modernere Vakuumpumpe verwendet, und zwar eine Quecksilber-Diffusionspumpe nach Gaede-Volmer, bei welcher alle die genannten Nachteile wegfielen und die ein viel schnelleres Arbeiten gestattete.

Die Eichung der beiden Apparaturen wurde durch Auswägen mit Quecksilber bzw. bei den größeren Gefäßen mit Wasser vorgenommen. Das verwendete Schwefeldioxyd war fast 100%ig.

Ausführung eines Versuches.

Nachdem die Apparatur zusammengebaut und das Adsorbens eingefüllt war, wurde auf Dichtigkeit geprüft und das Adsorbens entgast. Das geschah durch Abpumpen bei einer Temperatur, die etwa 50—100° über der Versuchstemperatur lag, und zwar so lange, bis alle Luft wirklich entfernt war und auch nach längerer Zeit kein Druck mehr im Manometer bemerkt wurde. Dann wurde das Adsorptionsgefäß in einem elektrischen Ofen bzw. in einem Öl- oder Dampfbad auf die gewünschte Temperatur gebracht, worauf der eigentliche Versuch begann. Aus dem Vorratsgefäß A wurde durch kurzes Öffnen des Hahnes H_3 eine bestimmte Menge SO_2 in das Adsorptionsgefäß gelassen und der Druckabfall am Manometer so lange verfolgt, bis während mehrerer Stunden keine Änderung des Druckes mehr festzustellen war. Bei niedrigen Drucken und geringen Belegungsdichten war der Versuch innerhalb einiger Stunden zu Ende, meist stellte sich aber ein konstanter Druck erst über Nacht ein. Dann wurde wieder eine kleine Menge SO_2 zugegeben und wieder der Druckabfall bestimmt. Auf diese Weise wurden 4—5 Punkte einer Isotherme in einem Druckbereich von 0 mm bis zu Atmosphärendruck gemessen. Bei sehr niedrigen Drucken war die Empfindlichkeit der Apparatur zu gering, so daß Messungen unter 20 mm nicht in Betracht gezogen wurden. Nach den Versuchen wurde die schweflige Säure abgepumpt und das Adsorbens untersucht.

Etwas umständlicher waren die Versuche in der Kalorimeter-Apparatur. Die Messung der Adsorptionsisothermen geschah in der gleichen Weise. Die bei der Adsorption entstehende Wärme wurde auf eine Thermosäule übertragen, deren Thermokraft durch ein empfindliches Millivoltmeter gemessen wurde. Die Wärmeentwicklung dauerte im allgemeinen nicht länger als 1 Stunde, es fand aber auch noch weiter eine ganz langsame Adsorption statt, deren Wärmetönung nicht meßbar war. Nachdem Druckkonstanz eingetreten war, wurde jedesmal eine Eichung des Kalorimeters vorgenommen. Die Ablesungen wurden auf Millimeterpapier eingetragen, ebenso die des Adsorptionsversuches und beide miteinander verglichen. Letzteres geschah durch Auszählen nach Eucken[1]) oder durch Ausschneiden der Kurvenstücke und Wägen derselben. Beide Methoden gaben gut übereinstimmende Werte.

Beispielsweise verlief die Bestimmung der Adsorptionswärme des SO_2 an Chromoxyd bei 100° wie folgt: Einwage 11,5575 g Cr_2O_3. Dichte des Cr_2O_3 5,21, also Volum des Cr_2O_3 2,218 ccm. Volumen des auf 100° geheizten Adsorptionsgefäßes 30,546 ccm, davon ab Volumen des Cr_2O_3 mit 2,218 ccm, demnach Volumen des Gasraums 28,328 ccm.

Berechnung:

Anfangsdruck:	89,4 mm
Enddruck:	51,9 „
Druck a. Ende d. Wärmeentwicklg.:	58,8 „
Gasvolumen am Anfang	60,237 ccm
Gasvolumen am Ende	35,156 „
Gesamtadsorption	25,081 „
Auf 1 g Cr_2O_3	2,170 „ .

Bis zum Ende der Wärmeentwicklung adsorbiert:

$$60{,}237 - 39{,}577 = 20{,}660 \text{ ccm.}$$

Berechnung der Adsorptionswärme:

Die Ausschnitte wiegen: Eichung 325,2 mg
Versuch 643,5 mg

Zugeführte Wärmemenge: 16,1 cal

$$\frac{325{,}2}{643{,}5} = \frac{16{,}1}{x} \qquad x = 31{,}9 \text{ cal.}$$

22,4 l = 1 Mol SO_2 geben also 34 500 cal.

Die adsorbierte Menge beträgt bei 100° und 89,4 mm 2,170 ccm SO_2/g Cr_2O_3, die Adsorptionswärme für 1 Mol SO_2 34 500 cal.

Adsorption von Schwefeldioxyd an Glas.

Die Wände der Apparatur und besonders der Heizdraht des Kalorimeters adsorbieren SO_2, wodurch das erhaltene Resultat gefälscht werden könnte. Es ist zwar aus der Literatur bekannt, daß die Adsorption von Gasen an Glas und glatten Oberflächen nur ganz gering ist. Die SO_2-Adsorption wurde für beide Apparaturen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die Ergebnisse sind aus folgender Tabelle zu ersehen:

[1]) Eucken, Grundriß d. physikal. Chem., 2. Aufl. S. 15.

Adsorption von SO_2 an Glas.

Apparatur I.			Apparatur II.		
Temp. °C	Druck mm Hg	adsorb. SO_2 ccm	Temp. °C	Druck mm Hg	adsorb. SO_2 ccm
20	311,7	0,043	29	5,4	0,009
21	658,3	0,096	27	304,3	0,103
21	797,1	0,226	27	414,2	0,139
20	842,1	0,328	27	609,1	0,164
400	573,2	0,030	27	744.6	0,234
400	734,1	0,060	100	183,6	0,048
			100	451,4	0,087
			100	698,2	0,146

Die Werte beziehen sich auf die gesamten, von SO_2 berührten Apparaturteile. Bei Zimmertemperatur können ziemlich erhebliche Werte besonders bei höheren Drucken erreicht werden. Bei den bei Zimmertemperatur durchgeführten Versuchen wurden die so festgestellten SO_2-Mengen von der Gesamtmenge der adsorbierten Gase abgezogen. Bei den höheren Temperaturen wurde die an den Glaswänden festgehaltene SO_2-Menge vernachlässigt, da sie sehr gering ist.

Der größte Teil der auf diese Weise gefundenen Gasmengen ist wahrscheinlich aber nicht an den glatten Glaswänden adsorbiert, sondern vielmehr an den unvermeidlichen gefetteten Stellen der Apparatur (Hähnen, Schliffen usw.). Es wurde daher bei allen Messungen nach Möglichkeit nur der obere Teil der Hähne und Schliffe gefettet, um auf diese Weise die Berührung des Schwefeldioxyds mit dem Fett möglichst einzuschränken.

Adsorption an Platin.

Die ältesten Adsorptionsversuche mit SO_2 an Platin gehen zurück auf Ramsay, Shields und Mond[1]). Sie fanden eine recht beträchtliche Adsorption von SO_2 an Platinschwarz: 1 Vol adsorbierte 84,2 Vol bei 1 Atm. Davon konnte nur ⅙ durch Abpumpen bei Zimmertemperatur entfernt werden. Eine vollständige Entfernung gelang ihnen erst bei Rotglut. Über die Löslichkeit von SO_2 und anderen Gasen in Platindraht haben Sieverts und Jurisch[2]) festgestellt, daß bei 410 und 830° SO_2 in Platin unlöslich ist.

In neuerer Zeit haben Reyerson und Swearingen[3]) Adsorptionsversuche an metallisiertem Silikagel gemacht, darunter die Adsorption von SO_2 an platiniertem, palladiniertem und verkupfertem Gel bei Temperaturen von 0—218° und Atmosphärendruck. Da aber keine Angaben über die Adsorption von SO_2 an reinem Gel vorliegen, ist ein Vergleich mit den vorliegenden Messungen nicht möglich.

Die Adsorption von SO_2 an Platinasbest und Platinschwarz hat Shiels[1]) bei niedrigen Drucken bei 25° gemessen. An Platinasbest wurde die Adsorption von 0—40 mm gemessen, wobei eine reversible Adsorption gefunden wurde, während sie an Platinschwarz von 0 bis 174 mm irreversibel verlief. Die von Shiels angegebenen Werte sind zum Vergleich auf Fig. 2 mit eingezeichnet.

Eine weitere Arbeit, die sich mit Adsorption und Adsorptionswärmen des SO_2 an Platin beschäftigt, ist die von Taylor, Kistiakowsky und Perry[2]). Die Adsorptionswärmen für SO_2 liegen zwischen 11 000 und 37 000 cal pro Mol für Drucke bis zu 20 mm.

Wie Taylor, Kistiakowsky und Perry fanden, eignet sich für katalytische, wie für Adsorptionsmessungen am besten ein Platinschwarz, das aus einer Platinchloridlösung mit Formaldehyd gefällt wurde. Sie nahmen diese Fällung in der Siedehitze vor. Nach Sieverts und Brüning[3]) bekommt man durch Fällung mit Formaldehyd besonders in der Kälte katalytisch sehr wirksame Mohre. Daher wurde auch für die vorliegenden Versuche das Platinschwarz in der Kälte in dieser Weise hergestellt.

2 g metallisches Platin wurden in Königswasser aufgelöst, zur Trockne verdampft und dann noch zweimal mit konz. Salzsäure eingedampft. Das entstandene braune Platinchlorid wurde in Wasser gelöst, mit 30 ccm 40 %-igem Formaldehyd versetzt, auf —5° abgekühlt und eine Lösung von 80 g Kaliumhydroxyd in 80 g Wasser zugegeben, bis das Platin gefällt war. Dann wurde auf dem Wasserbade auf 60—70° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde dekantiert, mit heißem und kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen, trocken abgesaugt und 2 Stunden im Trockenschrank bei etwa 150° getrocknet.

Das so gewonnene Platinmohr wurde bei einer meist 100° über der Versuchstemperatur liegenden Temperatur entgast. Das war meist nach einigen Stunden erreicht, dauerte aber auch manchmal mehrere Tage. Das Volum des Platins wurde aus Einwage und Dichte, die zu 21,16 angenommen wurde[4]), berechnet. Die Versuche wurden fast alle in der einfachen Apparatur I gemacht. Die Adsorptionswärme direkt zu messen, gelang nicht, da die zur Verfügung stehende Menge Platin zu gering war, um einen meßbaren Wärmeeffekt zu erzeugen.

[1]) Ramsay, Shields und Mond, Ztschr. physikal. Chem. **25**, 657 (1898).

[2]) Sieverts und Jurisch, Ber. **45**, 221 (1912).

[3]) Reyerson und Swearingen, Journ. physical Chem. **31**, 88 (1927).

[1]) Shiels, Journ. physical Chem. **33**, 1167, 1175 (1929).

[2]) Taylor, Kistiakowsky, Perry, Journ. physical Chem. **34**, 799 (1930).

[3]) Sieverts und Brüning, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **201**, 113 (1931).

[4]) Landolt-Börnstein, 5. Aufl. S. 289.

Die Versuchsergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt, eine graphische Darstellung der eigenen Versuche gibt Fig. 2, in welche auch die Kurve von Shiels (20°) mit eingetragen ist.

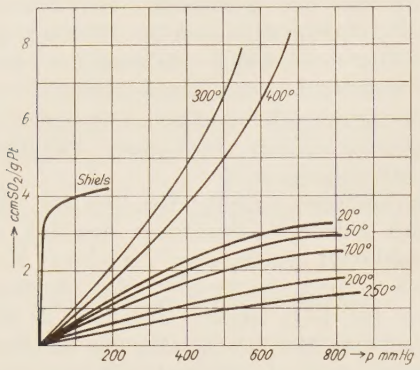

Fig. 2.

In den Spalten 1 und 2 sind die am Manometer abgelesenen Anfangs- und Enddrucke angegeben. Daraus wurden die beim Druck p_a adsorbierten Mengen SO_2 berechnet und davon bei den Messungen bei 20° das an den Glaswänden adsorbierte SO_2 abgezogen. So erhält man den in Spalte 3 angegebenen „korrigierten" Wert für die jeweils am Platin neu adsorbierte Menge SO_2. Durch Addition dieses Wertes mit dem vorherigen Wert der Spalte 4 ergibt sich die gesamte am Pt adsorbierte Menge SO_2 für den Druck p_a (Sp. 4). In Spalte 5 ist daraus die von 1 g Platin adsorbierte Menge SO_2 (= A) berechnet. Aus diesen Werten ergeben sich die eigentlichen Isothermen, wie sie in Fig. 2 eingezeichnet sind. Die Isothermen bei 20, 50, 100, 200 und 250° zeigen die übliche Form. Zu Beginn, d. h. bei niedrigen Drucken, ein verhältnismäßig starkes Ansteigen der adsorbierten Menge, die mit zunehmenden Drucken allmählich abnimmt, was in den flacher werdenden Isothermen zum Ausdruck kommt. Mit steigender Temperatur nimmt die adsorbierte Menge ab; die Isotherme bei 250° verläuft schon fast linear. Eine ganz andre Form zeigen die Isothermen bei 300 und 400°. Hier handelt es sich ganz offensichtlich nicht mehr um reine Adsorption, sondern hier überlagern andere Erscheinungen die immer geringer werdende Adsorption. Das verwendete Platin wurde nach jeder Reihe nach vollkommener Entgasung in Königswasser gelöst und wieder aufgearbeitet. Schon nach den ersten Versuchen bei 400°, die zeitlich früher als die 300°-Versuche ausgeführt wurden, wurde beobachtet, daß die Lösung des Platins viel länger dauerte als sonst üblich. Das deutete darauf hin, daß eine schwerer lösliche Substanz im Platin vorhanden sei, und tatsächlich konnte bei einem der nächsten Versuche schon rein gewichtmäßig eine Zunahme des Platins um etwa 5 mg festgestellt werden. Es wurde auch an Lösung von SO_2 in Platin gedacht, worauf ja auch die Form der Isotherme, die an Löslichkeitskurven erinnert, hinzudeuten schien. Es konnte aber auch eine Reaktion zwischen Platin und SO_2 stattgefunden haben. Als solche kam aber nur die Zersetzung $3\ SO_2 = SO_3 + S$ in Frage,

Adsorption von SO_2 an Platin.

1	2	3	4	5
Anfangsdruck p_a mm	Enddruck p_e mm	an Pt neu ads. SO_2 ccm	Ges-ads. SO_2 ccm	ads. SO_2 pro 1g Pt A ccm
Temperatur 20°.			Einwage 1,9190 g.	
79,2	40,4	1,156	1,161	0,602
123,4	82,9	1,215	2,371	1,235
397,8	346,9	1,604	3,974	2,071
490,4	466,2	0,737	4,712	2,455
704,2	676,2	0,888	5,599	2,918
747,9	732,3	0,416	6,015	3,135
Temperatur 50°		1. Reihe.	Einwage 1,8836 g.	
394,8	321,0	3,463	3,463	1,838
Temperatur 50°.		2. Reihe.	Einwage 1,6990 g.	
32,4	14,6	0,480	0,480	0,282
Temperatur 50°.		3. Reihe.	Einwage 1,6649 g.	
191,3	151,5	1,857	1,857	1,116
371,7	349,7	1,239	3,096	1,860
529,0	518,2	0,709	3,805	2,286
701,3	691,8	0,733	4,538	2,726
794,2	788,6	0,317	4,856	2,915
Temperatur 100°.		1. Reihe.	Einwage 1,5590 g.	
77,5	60,9	0,400	0,400	0,256
Temperatur 100°.		2. Reihe.	Einwage 1,5590 g.	
342,7	263,6	2,045	2,045	1,312
515,2	470,8	1,203	3,248	2,084
623,4	605,3	0,504	3,752	2,406
740,0	734,1	0,188	3,940	2,527
Temperatur 200°.		1. Reihe.	Einwage 1,2649 g.	
163,0	143,7	0,568	0,568	0,449
Temperatur 200°.		2. Reihe.	Einwage 1,2797 g.	
162,3	145,7	0,494	0,494	0,387
249,9	241,8	0,256	0,750	0,585
443,9	424,8	0,654	1,404	1,098
516,8	510,0	0,265	1,669	1,303
619,0	612,0	0,286	1,955	1,528
771,9	766,2	0,271	2,226	1,742
Temperatur 250°.			Einwage 1,3804 g.	
459,1	428,6	1,209	1,209	0,876
595,8	589,7	0,308	1,517	1,099
751,3	746,0	0,262	1,779	1,290
Temperatur 300°.		1. Reihe.	Einwage 2,2715 g.	
50,1	12,2	0,993	0,993	0,437
173,1	36,4	3,873	4,866	2,142
465,7	71,5	13,022	17,888	7,875
607,4	293,5	11,991	29,879	13,153
744,4	472,7	11,763	41,642	18,333
Temperatur 300°.		2. Reihe.	Einwage 2,0494 g.	
135,6	6,4	3,542	3,542	1,728
378,9	194,9	6,132	9,674	4,720
497,9	395,2	3,894	13,568	6,621
743,0	520,5	9,670	23,238	11,392
Temperatur 400°.		1. Reihe.	Einwage 2,2269 g.	
239,5	66,0	4,049	4,049	1,819
674,0	265,7	14,757	18,806	8,445
Temperatur 400°.		2. Reihe.	Einwage 2,2269 g.	
116,3	44,8	1,779	1,779	0,799
Temperatur 400°.		3. Reihe.	Einwage 2,2269 g.	
44,2	14,9	0,688	0,688	0,309
348,1	110,1	6,900	7,588	3,408
688,3	314,0	13,808	21,396	9,608

die möglicherweise vom Pt katalysiert wird, analog dem Verhalten des SO_2 an Eisen, an dem es schon bei 219° zerfällt[1]), und an Metalloxyden, wie es von Neumann, Langer und Köhler[2]) bei 250° an Kupfer- und Eisenoxyd festgestellt wurde. Die beiden Zersetzungsprodukte konnten als solche nicht nachgewiesen werden. Platin hätte nun sowohl mit SO_3, als auch mit Schwefel reagieren können. Da die Existenz von Platinsulfiten aber zweifelhaft ist, während die Bildung von Sulfid durchaus möglich ist, so wurde versucht, Sulfidbildung nachzuweisen. Platinsulfide sind im Wasserstoffstrom leicht zersetzlich, deshalb wurde in einem Glaskolben über das gebrauchte Platin Wasserstoff zunächst bei Zimmertemperatur, dann bei allmählich auf etwa 100° gesteigerter Temperatur geleitet und die entstehenden Gase durch ein Zehnkugelrohr mit Cadmiumazetatlösung gedrückt. Dabei entstand schon nach kurzer Zeit ein gelber Ring von Cadmiumsulfid, also muß Platinsulfid vorhanden gewesen sein[3]). Diese Sulfidbildung ist auch noch nachzuweisen bei Proben, die bei 300° und 250° verwendet worden waren, im letzteren Falle nur noch ganz schwach. Durch diese Reaktion wird also die abweichende Form der Isothermen bei 300° und 400° erklärt, außerdem auch die Tatsache, daß bei verschiedenen Isothermen verschiedene, also nicht reproduzierbare Werte erhalten wurden und die Erreichung eines konstanten Druckes oft tagelang dauerte.

Bei den Versuchen mit reiner Adsorption (also bis 200°) war der Verlauf der Adsorption im allgemeinen so, daß in den ersten Minuten der größte Teil der insgesamt adsorbierten SO_2-Menge adsorbiert wurde, während anschließend die Adsorption langsamer verlief. Es dauerte im allgemeinen, abgesehen von sehr niedrigen Drucken, länger als 12 Stunden, ehe Druckkonstanz erreicht war. Deshalb wurde meist der Versuch über Nacht gehen lassen, so daß sich am anderen Morgen während einer Beobachtungszeit von 1—2 Stunden der Druck nicht mehr änderte.

Um einigermaßen reproduzierbare Werte zu erhalten, war es nötig, das Platinmohr nach jeder Versuchsreihe neu aufzuarbeiten, wobei nach Möglichkeit immer genau die gleichen Arbeitsbedingungen innegehalten wurden. Wenn man nämlich, wie es anfangs geschah, dieselbe Probe Platin nach Beendigung einer Versuchsreihe entgaste und wieder verwenden wollte, so wurde eine geringere Aufnahmefähigkeit des Platins gefunden. Um nämlich das SO_2 restlos zu entfernen, mußte längere Zeit, oft viele Stunden lang, bei höherer Temperatur abgepumpt werden. Dadurch tritt offensichtlich eine Verschlechterung der Oberfläche des Adsorbens durch Sintern ein, wodurch ein Teil der Poren verschwindet. Eine ähnliche Verschlechterung wurde schon von Ramsay, Shields und Mond[1]) beobachtet, die ihr Platinschwarz zur Entfernung des Schwefeldioxyds bis zur Rotglut erhitzten, dabei aber den bedeutend schlechter adsorbierenden Platinschwamm erhielten. Eine Platinschwammbildung, erkennbar durch ein Hellerwerden des Platins, war bei den vorliegenden Messungen nicht zu beobachten; allerdings wurde ein Erhitzen über 450° vermieden. Vielleicht ist aber dadurch die Lage der 400°-Isotherme in Fig. 2 zu erklären, deren Werte niedriger liegen als die 300°-Isotherme, während man eigentlich das Umgekehrte erwarten sollte. Über die eingetretene Verschlechterung geben die Versuche ein Bild, die in der nächsten Tabelle und in Figur 3 niedergelegt sind.

Das Platin wurde zunächst vorbereitet, wie oben angegeben, und dann sorgfältig entgast. Dann wurden die Messungen der Reihe 1 vorgenommen, die nur wenig niedriger liegen als die

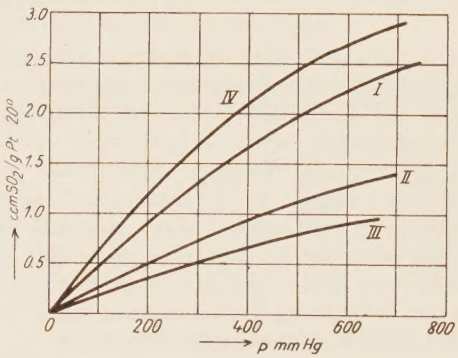

Fig. 3.

später erhaltenen der Kurve 4. Dieser Unterschied rührt daher, daß das verwendete Platin vorher schon einmal längere Zeit bei höherer Temperatur entgast worden war. Nach Beendigung der Reihe 1 wurde 2 Stunden bei 100° und später nochmals 3 Stunden bei 200° entgast, worauf Isotherme 2 gemessen wurde, deren Werte erheblich tiefer liegen als die der Reihe 1. Es wurde jetzt versucht, das Platin durch 5-stündiges Erhitzen in SO_2 bei 300° zu aktivieren, analog den Versuchen Langmuirs[2]), der sein Platin in einem Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff auf 300° erhitzte; jedoch blieb dies ohne Erfolg, denn nach 5-stündigem Entgasen bei 300° wurde Reihe 3 noch bedeutend niedriger gefunden als die vorherigen, so daß keine

[1]) Diss. Schneider, T. H. Breslau 1923.

[2]) Archiv f. Erzbergbau **1**, 55 (1931).

[3]) Die H_2S-Bildung kann nicht von der Einwirkung von H auf S herrühren, da unter den angegebenen Bedingungen die Reaktion noch nicht eintritt.

[1]) Ramsay, Shields und Mond, Ztschr. physikal. Chem. **25**, 657 (1898).

[2]) Langmuir, Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 1361 (1918).

weiteren Messungen mehr gemacht wurden. Die neue Isotherme 4 wurde mit frischem Platin gemessen, und ihre Werte sind für alle folgenden Berechnungen zu Grunde gelegt. Wenn man nach Schluß einer Isothermenreihe das Platin aufarbeitet, sind reproduzierbare Werte zu erzielen. Die Adsorption verläuft bei allen Temperaturen bis 200° einschließlich vollkommen reversibel. Wenn die Temperatur für einige Zeit verändert und dann wieder die ursprüngliche Temperatur eingestellt wurde, ergaben sich die gleichen Werte wie früher.

Verschlechterung der Platinoberfläche. Isothermen bei 20°. Einwage 1,9979 g Pt.

Druck mm Hg	ads. Menge SO_2 ccm/g Pt.	Druck mm Hg	ads. Menge SO_2 ccm/g Pt.
1. Reihe		2. Reihe	
3,0	0,018	Abpumpen 2 Std. bei 100° und 3 Std. bei 200°.	
24,9	0,190	25,2	0,156
539,1	1,863	95,9	0,222
608,5	2,421	405,2	0,277
660,3	2,441	618,3	1,332
724,5	2,826	3. Reihe	
746,7	2,879	5 Std. in SO_2 auf 300° erhitzen, dann 5 Std. bei 300° abpumpen.	
781,8	3,092	618,0	0,934
858,2	3,130		

Wenn man die erhaltenen Werte so einzeichnet, daß auf der Ordinate der Logarithmus des Druckes, auf der Abszisse die reziproke Temperatur eingetragen wird, erhält man für konstante adsorbierte Mengen annähernd gerade Linien, die allerdings teilweise bei höheren Temperaturen abbiegen, was möglicherweise durch die beginnende Reaktion zwischen Platin und dem vom Zerfall des SO_2 nach der oben angeführten Gleichung herrührenden Schwefel zu erklären ist. Die Werte gibt Fig. 4.

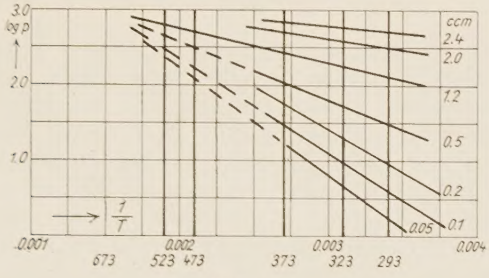

Fig. 4

Wenn man annimmt, daß die Beziehung zwischen log p und 1/T auch bei höheren Temperaturen geradlinig weiter verläuft, so kann man aus diesem Grunde die Adsorption, d. h. die adsorbierte Menge bei einem bestimmten Druck, bei höherer Temperatur extrapolieren. Da bei Platin die beste Katalysatorwirkung im Kontaktprozeß bei etwa 400° liegt, ist es vielleicht auf diese Weise möglich, annähernd die reine Adsorption zu bestimmen. Wenn man dies tut, so erhält man bei 400° und 654 mm eine Adsorption von 0,1 ccm SO_2, bei 881 mm eine solche von 0,5 ccm SO_2 pro g Platin. Man sieht daraus, daß die Adsorption des SO_2 in diesem Falle nur eine geringe Rolle spielen kann.

Freundlich[1]) hat eine für viele Fälle geltende allgemeine Gleichung angegeben, die auf empirischer Grundlage beruht. Sie lautet:

$$A = \alpha \cdot p^{1/n},$$

worin A die pro Gramm Adsorbens adsorbierte Menge, p der Gleichgewichtsdruck und α und 1/n Konstanten sind. Die Konstante α, der sog. „Adsorptionswert" gibt die beim Druck von 1 cm Hg adsorbierte Menge an, die für das Adsorptiv wie für das Adsorbens charakteristisch ist. 1/n ist der sog. Adsorptionsexponent. Um die Gültigkeit dieser Formel für die vorliegenden Versuche zu prüfen, wählt man am besten die graphische Darstellung der logarithmischen Isothermengleichung

$$\log A = \log \alpha + 1/n \cdot \log p.$$

Man erhält im log A/log p-Diagramm gerade Linien, wenn die Freundlichsche Formel gilt. Wie Fig. 5 zeigt, ist das tatsächlich in weitem Bereiche der Fall. Am genauesten ist die Formel erfüllt, wenn man 2 Gerade annimmt, von denen die eine für höhere Drucke gilt, während die für niedrige Drucke geltende steiler verläuft. Der Schnittpunkt liegt in der Gegend von

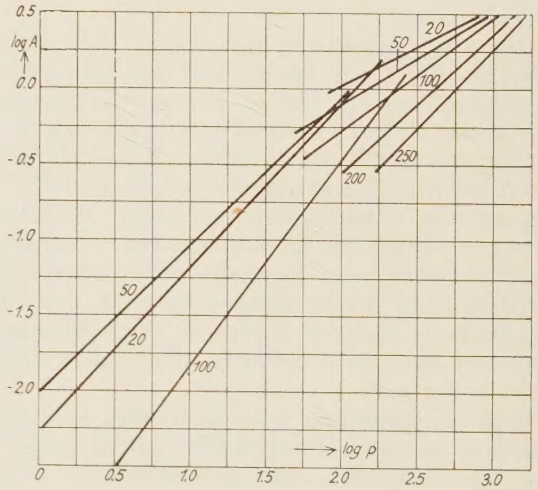

Fig. 5.

log p = 2,1 — 2,2, also in einem Druckbereich von 130—150 mm[2]). Aus den Neigungen dieser beiden Geraden kann man 1/n berechnen, 1/n ist gleich dem Tangens des jeweiligen Neigungswinkels. Da nur wenig Messungen bei niedrigen Drucken vorliegen, wurde die Bestimmung der 1/n-Werte nur bei den Isothermen für 20, 50 und 100° durchgeführt. Aus demselben Grunde

[1]) Freundlich, Kapillarchem., 3. Aufl. S. 151 (1923).
[2]) Vgl. Eucken, Lehrb. d. chem. Physik. S. 468.

wurde auch α nicht den Isothermen entnommen, sondern aus der logarithmischen Isothermengeraden durch Verlängerung bis zum Schnittpunkt mit der Ordinate bestimmt.

Konstanten für die Freundlichsche Gleichung.

Temp.	log p	tg α = 1/n	log α	α
20°	2,1—3,0	0,52	—0,98	0,105
	0,0—2,1	1,12	—2,30	0,005
50°	2,1—3,0	0,60	1,23	0,059
	0,0—2,1	0,94	1,98	0,011
100°	2,2—3,0	0,83	—1,95	0,011
	0,0—2,2	1,49	—3,40	0,0004
200°	2,1—3,0	0,93	—2,46	0,0035
250°	2,1—3,0	0,86	—2,38	0,0042

Berechnet man aus den so erhaltenen α- und 1/n-Werten die adsorbierte Menge und vergleicht die berechneten Werte mit den gefundenen, so ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung, wenn man die Ungenauigkeiten der Extrapolation berücksichtigt.

Die Mängel der Freundlichschen Formel vermeidet eine von Langmuir[1]) auf Grund kinetischer Überlegungen abgeleitete Formel

$$A = \frac{a \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p}.$$

Vergleich der gefundenen adsorbierten Mengen mit den berechneten.

Temp. C	Druck p mm	A gef. ccm	A berechnet nach Freundlich	A berechnet nach Langmuir
20	79,2	0,602	0,672	0,557
	123,4	1,235	1,280	0,884
	397,8	2,071	2,341	2,102
	490,4	2,455	2,620	2,380
	704,2	2,918	3,162	2,880
	747,9	3,135	3,237	2,970
50	191,3	1,116	1,377	1,120
	371,7	1,860	2,042	1,835
	529,0	2,286	2,530	2,312
	701,3	2,726	2,985	2,720
	794,2	2,915	3,180	2,908
100	77,5	0,256	0,262	0,392
	342,7	1,312	1,419	1,476
	515,2	2,084	1,988	2,023
	623,4	2,406	2,333	2,320
	740,0	2,527	2,692	2,602
200	162,3	0,387	0,394	0,446
	249,9	0,585	0,585	0,668
	443,9	1,098	1,008	1,121
	516,8	1,303	1,017	1,284
	619,0	1,528	1,364	1,495
	771,9	1,742	1,677	1,788
250	459,1	0,876	0,809	0,882
	595,8	1,099	1,008	1,089
	751,3	1,290	1,237	1,295

Zur Berechnung der vorliegenden Versuche wurde sie umgeformt

$$\frac{p}{A} = \frac{1}{ab} + \frac{p}{a}.$$

[1]) Langmuir, Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 1369 (1918).

In dieser Form hat man die Gleichung einer Geraden vor sich, in der l/a den Neigungswinkel angibt, den man erhält, wenn man die p/A-Werte als Ordinate und die p-Werte als Abszisse aufträgt, l/ab gibt dann den Schnittpunkt mit der Ordinate an, man kennt also l/a und l/ab und kann nun a und b für die verschiedenen Geraden berechnen und mit den so erhaltenen Werten die adsorbierten Mengen A bestimmen.

Die Messungen am Platin ergeben die Geraden der Fig. 6. Die Übereinstimmung ist besonders bei den niedrigen Drucken nicht sehr gut. Es lassen sich aber ganz deutlich grade Linien durch die Meßpunkte legen. Daß die 250°-Kurve eine etwas abweichende Neigung aufweist, ist jedenfalls auf die beginnende Reaktion zwischen SO_2 und Platin zurückzuführen.

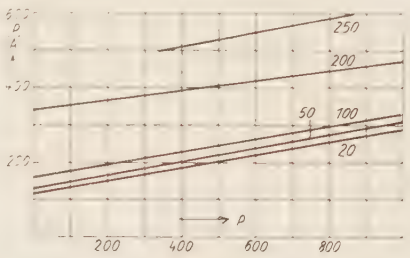

Fig. 6.

Die nächste Tabelle gibt die

Konstanten für die Langmuirsche Gleichung.

Temp. °C	1/ab	1/a	a	b
20	118	0,18	5,56	0,00153
50	138	0,17	5,88	0,00123
100	187	0,13	7,69	0,000695
200	346	0,11	9,09	0,000318
250	430	0,20	5,00	0,000465.

Adsorptionswärmen an Platin.

Die direkte Messung der Adsorptionswärmen konnte, wie erwähnt, beim Platin nicht durchgeführt werden, die Wärmetönung wurde aber aus den gefundenen Isothermen berechnet, und zwar auf zweierlei Weise:

1. nach Clausius-Clapeyron, und zwar nach der integrierten Form der Gleichung

$$Q = 1{,}99 \cdot 2{,}303 \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \log \frac{p_2}{p_1}.$$

Zur Berechnung von Q muß man aus 2 (möglichst nahe beieinanderliegenden) Isothermen die beiden Gleichgewichtsdrucke p_1 und p_2 für eine bestimmte adsorbierte SO_2-Menge entnehmen und diese nach obiger Gleichung einsetzen. Man erhält so angenähert die differentialen Adsorptionswärmen für eine mittlere Temperatur. Diese Berechnung ist in der folgenden Tabelle für 35, 60, 75, 110, 125 und 150° durchgeführt, die errechneten Werte sind in Fig. 7 in Abhängigkeit von der adsorbierten Menge aufgetragen;

der Übersichtlichkeit halber sind aber nur die Kurven bei 35, 60, 110 und 150° eingezeichnet. Die zu einer adsorbierten Menge von 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 1,2 2,0 und 2,4 ccm jeweils zugehörigen Drucke sind den Isothermen der Fig. 2 entnommen. Den Werten bei niedrigen Drucken ist wegen der wenigen Messungen kein sehr großes Gewicht beizulegen.

Aus den Kurven ist zu ersehen, daß die Adsorptionswärme mit steigender Temperatur abnimmt, ferner daß die ersten adsorbierten SO_2-

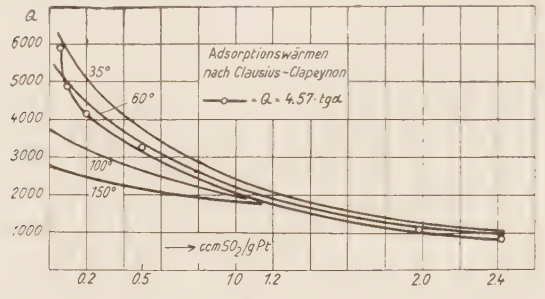

Fig. 7.

Adsorptionswärmen für SO_2 an Platin nach Clausius-Clapeyron.

Ads. SO_2 ccm/g Pt.	T_1	T_2	p_1	p_2	Q gilt für °C	Q cal/Mo
0,05	293	323	2,0	5,5	35	6330
	293	373	2,0	14,75	60	5420
	293	473	2,0	20,5	110	3570
	323	373	5,5	14,75	75	4710
	323	473	5,5	20,5	125	2680
	323	523	5,5	25,0	150	2540
	373	473	14,75	20,5	150	2340
0,1	293	323	4,5	11,2	35	5700
	293	373	4,5	30,0	60	5140
	293	473	4,5	41,5	110	3400
	323	373	11,2	30,0	75	4710
	323	473	11,2	41,5	125	2650
	323	523	11,2	50,0	150	2530
0,2	293	323	9,5	22,5	35	5400
	293	373	9,5	60,0	60	5000
	293	473	9,5	85,0	110	3350
	323	373	22,5	60,0	75	4690
	323	473	22,5	85,0	125	2690
	323	523	22,5	100,0	150	2500
	373	473	60,0	85,0	150	2520
0,5	293	323	30,0	65,0	35	4850
	293	373	30,0	115,0	60	3640
	293	473	30,0	210,0	110	2980
	323	373	65,0	115,0	75	2730
	323	473	65,0	210,0	125	2370
	323	523	65,0	235,0	150	2150
	373	473	115,0	210,0	150	2100
1,2	293	323	143,0	200,0	35	2090
	293	373	143,0	295,0	60	1960
	293	473	143,0	515,0	110	1955
	323	373	200,0	295,0	75	1860
	323	473	200,0	515,0	125	1930
	323	523	200,0	675,0	150	2040
	373	473	295,0	515,0	150	1950
2,0	293	323	348,0	420,0	35	1180
	293	373	348,0	525,0	60	1110
	323	373	420,0	525,0	75	1070
2,4	293	323	475,0	575,0	35	1190
	293	373	475,0	680,0	60	975
	323	373	575,0	680,0	75	800

Mengen eine höhere Adsorptionswärme entwickeln als die später zugegebenen Gasmengen. Von einer bestimmten Belegungsdichte (beim Platin etwa 1,2 ccm/g) an fallen die Adsorptionswärmen für verschiedene Temperaturen zusammen und gehen dann gleichmäßig von 2000 auf etwa 1000 cal/Mol zurück. Extrapoliert man die für 35° berechnete Kurve auf 0°, so erhält man eine Adsorptionswärme von etwa 7000 cal/Mol.

2. Die andere Art der Berechnung der Adsorptionswärmen ist folgende: Wenn man die gemessenen Werte der Adsorption so aufträgt, daß auf der Ordinate der Logarithmus des Druckes, auf der Abszisse die reziproke Temperatur steht, so bekommt man gerade Linien. Aus dem Neigungswinkel α dieser Geraden kann man ebenfalls die Adsorptionswärme berechnen nach der Formel $Q = 4{,}571 \cdot \operatorname{tg} \alpha$. Diese Berechnung ist in nachstehender Tabelle durchgeführt.

Ads. SO_2 ccm	tgα	Q cal Mol
0,05	1300	5950
0,1	1100	5030
0,2	950	4340
0,5	750	3420
1,2	500	2280
2,0	250	1140
2,4	200	915

Die auf diese Weise erhaltenen Werte sind in Fig. 7 besonders kenntlich gemacht. Ein Vergleich mit den nach der vorherigen Methode berechneten Adsorptionswärmen ergibt eine gute Übereinstimmung. Weniger gut ist die Übereinstimmung mit den von Taylor, Kistiakowsky und Perry[1]) experimentell gefundenen Adsorptionswärmen. Letztere sind in Fig. 8 mit

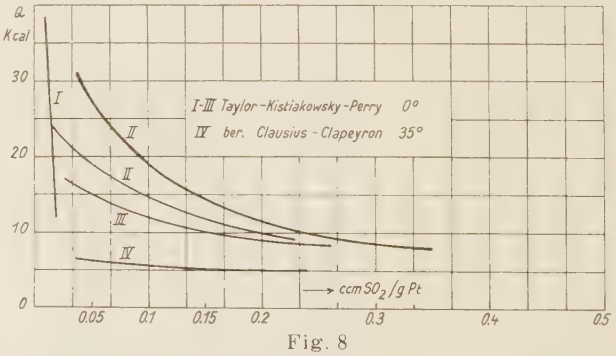

Fig. 8

den berechneten zusammengestellt. Taylor und seine Mitarbeiter haben die Adsorptionswärme an 3 auf verschiedene Weise hergestellten Proben Platinschwarz untersucht. An Probe I wurden nach Aufheizen im Wasserstoffstrom auf 350° und nach 6-stündigem Entgasen bei derselben Temperatur Adsorptionswärmen von

[1]) Taylor, Kistiakowsky und Perry, Journ. physical Chem. **34**, 799 (1930).

37 200 cal/Mol, sinkend bis auf 18 400 cal gemessen. An Probe II wurden 2 Meßreihen ausgeführt. Bei der ersten wurden 35 700 cal/Mol, sinkend bis 11 900, bei der zweiten 22 900 sinkend bis 13 200 cal/Mol gemessen. Probe III wurde im Wasserstoffstrom auf 350° geheizt und 10 Stunden bei 250° entgast. Die gefundenen Adsorptionswärmen betrugen 17 100 bis 12 000 cal. Die Adsorptionswärmen fallen im Gebiet geringer Belegungsdichten ziemlich stark ab. Extrapoliert man auf höhere Belegungsdichten, so können Werte wie die berechneten erreicht werden, jedoch sind bei niedrigen Belegungsdichten erhebliche Unterschiede vorhanden.

Die Adsorption an Eisenoxyd.

Die Adsorption von schwefliger Säure an Eisenoxyd ist nur ein einziges Mal untersucht worden, und zwar von Keppeler[1]) im Zusammenhang mit seinen Untersuchungen über die Schwefelsäure-Katalyse an Eisenoxyd. Er benutzte für seine Versuche Kiesabbrände, also kein reines Eisenoxyd. Dabei stellte er fest, daß bei Drucken bis 108 mm bei Zimmertemperatur etwa 11—12% des SO_2 adsorbiert wurden, bei 98° etwa 5% und bei 209° etwa 4%. Einen Zusammenhang zwischen adsorbierter Menge und Gleichgewichtsdruck konnte er nicht finden.

Für die vorliegenden Adsorptionsmessungen wurde versucht, ein möglichst aktives Eisenoxyd zu erhalten. Besonders ist darauf zu sehen, daß das Eisenoxyd nicht zu hoch geglüht wird, weil dann eine Oberflächenverschlechterung eintritt.

Ein aus einer Ferrosulfatlösung hergestelltes Oxyd war erst bei längerem Erhitzen auf 500° im Vakuum wasserfrei zu bekommen; ähnliche Erfahrungen hatten schon Budnikow und Krause[2]) gemacht. Das gefällte Oxyd enthielt etwa 4% Eisensulfat, was niemals vollkommen zu entfernen war.

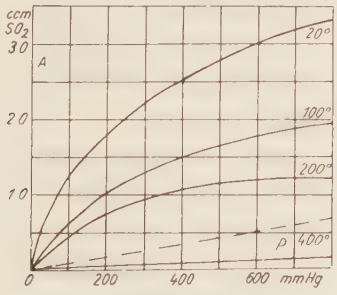

Fig. 9.

Schließlich wurde ein Eisenoxyd verwendet, gewonnen aus Eisenkarbonyl, welches uns von der I. G., Werk Ürdingen, freundlichst zur Verfügung gestellt wurde. Dieses „Eisenrot MO" war ein für Adsorptionsversuche sehr geeignetes, leichtes, leuchtend rotes Pulver, welches keine Spur von irgend welchen Verunreinigungen enthielt. Die Dichte dieses Eisenoxyds wurde pyknometrisch zu 5,11 bestimmt.

Mit diesem Eisenoxyd wurden, wie vorher beim Platin beschrieben[1]), die Adsorption und die Adsorptionswärmen bestimmt, und zwar wurden die Versuche bei 20 und 100° in der Kalorimeter-Apparatur, die Versuche bei 200 und 400° in der einfachen Apparatur I ausgeführt. Die Ergebnisse sind in den nachstehenden Tabellen und in Fig. 9 zusammengestellt.

Die Adsorption bei 20 und 100° verläuft am Eisenoxyd ähnlich wie am Platin, anfangs ziemlich schnell, später viel langsamer, sie kommt erst nach mehr als 12 Stunden zum Stillstand. Die Form der Isothermen ähnelt den am Platin erhaltenen; sie werden mit höherer Temperatur immer flacher und bei 400° fast geradlinig. Die Größenordnung der pro g Adsorbens adsorbierten SO_2-Mengen ist beim Eisenoxyd annähernd die gleiche wie am Platin.

Die Wärmeentwicklung verläuft auch ähnlich, sie steigt anfangs rasch an, um dann allmählich abzuklingen. Nach einiger Zeit (zehn Minuten bis eine Stunde) war keine Wärmeentwicklung mehr zu messen. Am Ende der Wärmeentwicklung wurden die Drucke p_b abgelesen und das bis dahin adsorbierte SO_2-Volumen berechnet. Bei den Versuchen bei 100° traten größere Schwankungen in den Adsorptionswärmen bei niedrigen Drucken auf.

Die Versuche bei 200 und 400° unterscheiden sich von den vorhergehenden dadurch, daß hier die schweflige Säure auf Eisenoxyd chemisch einzuwirken beginnt. Es wurde dadurch nötig, nach jeder Bestimmung eine Analyse des Adsorbens zu machen, um festzustellen, wieviel SO_2 reagiert hatte und wieviel in Wirklichkeit adsorbiert worden war. Bei 400° wurde ein starkes Zusammenschrumpfen des Eisenoxyds bis auf etwa $^2/_3$ des ursprünglichen Volumens beobachtet. Zum Zwecke der Untersuchung wurde bei der Versuchstemperatur solange abgepumpt, bis kein SO_2-Druck mehr auftrat, was meist mehrere Tage dauerte. Höhere Temperatur durfte nicht verwendet werden, weil dann das noch adsorbierte SO_2 möglicherweise mit dem Eisenoxyd weiter reagiert hätte.

Die gestrichelte Kurve in Fig. 9 gibt die Gesamtmenge von adsorbierter und reagierender SO_2 pro g Substanz an.

Über die Einwirkung der schwefligen Säure auf Eisenoxyd gaben Wöhler und Mahla[2]) an, daß Eisenoxyd beim Erhitzen mit SO_2 zu Fe_3O_4 reduziert würde unter Abspaltung von Schwefelsäuredämpfen. Wahrscheinlich haben die beiden Autoren ein nicht ganz wasser-

[1]) Keppeler, Ztschr. angew. Chem. **21**, 577 (1908).
[2]) Budnikow und Krause, Kolloidztschr. **55**, 330 (1931).

[1]) Ztschr. Elektrochem. **39**, 352 (1933).
[2]) Wöhler und Mahla, Ann. **81**, 256 (1852).

Adsorption bei 20 und 100°.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Anfangsdruck p_a mm Hg	Druck am Ende der Wärmeentwicklung p_b	Enddruck p_e mm Hg	neu ads SO_2 p_a-p_e ccm	bis z. Ende d. Wärmeentw. neu ads. SO_2 (p_a-p_b)	Ges. ads. SO_2 ccm	ads. SO_2 pro 1 g Fe_2O_3=A	Ges. Wärmeentw. cal	Ads. Wärme gemessen cal/Mol.
		Temperatur 20°.		1. Reihe.	Einwage 1,5348 g.			
570,9	530,5	525,4	3,269	2,867	3,269	2,130	3,51	27500
		Temperatur 20°.		2. Reihe.	Einwage 1,6068 g.			
4,6	3,4	3,4	0,051	0,051	0,051	0,031	—	—
41,3	31,4	31,4	0,430	0,430	0,481	0,300	0,59	30800
274,5	240,3	217,9	3,034	1,850	3,515	2,187	1,75	21200
584,7	575,1	564,6	1,385	0,689	4,900	3,050	0,63	20500
705,2	703,2	703,1	0,137	0,137	5,037	3,135	0,07	11100
787,9	784,7	781,8	0,485	0,336	5,522	3,437	0,14	9200
		2 Stunden lang bei 250° abgepumpt:						
754,2	740,4	731,6	1,689	1,098	1,689	1,051	—	—
		Temperatur 20°.		3. Reihe.	Einwage 1,5003 g.			
745,4	694,8	681,4	4,915	3,863	4,915	3,276	6,32	36600
		Temperatur 100°.		1. Reihe.	Einwage 1,9324 g.			
138,6	127,4	115,6	0,960	0,458	0,960	0,497	0,61	30000
		Temperatur 100°.		2. Reihe.	Einwage 2,3069 g.			
68,4	46,4	38,1	1,151	0,835	1,151	0,499	0,92	24800
		Temperatur 100°.		3. Reihe.	Einwage 2,1257 g.			
17,9	7,3	7,3	0,385	0,385	0,385	0,181	(0,95)	(55300)
185,4	158,8	149,8	1,556	1,166	1,941	0,913	0,70	13500
283,7	272,5	266,8	0,835	0,547	2,776	1,306	0,21	8700
432,2	427,0	422,9	0,534	0,291	3,310	1,557	—	—
749,6	741,8	740,3	0,782	0,551	4,092	1,925	0,17	7000
		Nach dem Abkühlen auf 20°.						
749,6	—	573,0	—	—	6,793	3,190	—	—
		Temperatur 100°.		4. Reihe.	Einwage 2,1762 g.			
56,9	37,9	32,7	0,913	0,719	0,913	0,420	0,87	27200
231,9	201,6	194,0	1,712	1,388	2,625	1,206	0,77	12400
697,6	697,2	676,7	1,428	1,255	4,053	1,862	0,41	7400

Adsorption bei 200 und 400°.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temperatur °C	Einwage g	Anfangsdruck p_a mm Hg	Enddruck p_e mm Hg	verschw. SO_2 ccm	$FeSO_4$ gef. mg	Reag. haben ccm SO_2	Also ads. ccm SO_2	Ads. SO_2 pro 1 g Fe_2O_3 ccm
200	2,1423	152,0	108,0	1,437	—	—	1,437	0,670
200	1,8936	161,2	106,6	1,767	2,78	0,409	1,358	0,718
200	2,0511	508,9	438,1	2,989	5,05	0,741	2,248	1,094
200	1,9631	663,8	583,4	3,730	9,29	1,367	2,363	1,201
200	2,2534	276,3	174,3	3,543	8,87	1,310	2,233	0,991
400	2,0477	261,7	246,6	0,462	2,67	0,393	0,069	0,033
400	2,2823	480,6	449,0	1,143	6,25	0,919	0,224	0,097
400	2,0310	635,0	605,4	1,112	5,78	0,850	0,262	0,127

freies Oxyd benutzt. Nach Keppeler[1]) und Hammick[2]) wird Eisenoxyd von SO_2 bei 450° überhaupt nicht, und bei 700—800° nur in sehr geringem Grade reduziert. Diese Angaben sind aber nicht eindeutig, da verschieden hochgeglühte Oxyde sich verschieden verhalten.

Die schweflige Säure könnte bei höherer Temperatur in verschiedener Weise auf Eisenoxyd einwirken. In erster Linie käme die Umsetzung

$$Fe_2O_3 + SO_2 = FeSO_4 + FeO$$

in Frage. Diese Umsetzung tritt nach den vorliegenden Versuchen tatsächlich von 200° ab ein, bei der Temperatur des siedenden Anilins (184°) konnte jedoch noch kein Ferrosulfat nachgewiesen werden. Da nach Neumann, Langer und Köhler[1]) die schweflige Säure bei 250° nach $3\ SO_2 = 2\ SO_3 + S$ zu zerfallen beginnt und dieser Zerfall am Platin ebenfalls beobachtet wurde, so mußte das Adsorbens nach dem Versuche auch auf S und SO_3 bzw. FeS und $Fe_2(SO_4)_3$ geprüft werden. Das Ergebnis war ein negatives.

Die gefundenen Ferrosulfatmengen sind in der vorher angegebenen Tabelle eingetragen

[1]) Keppeler, Ztschr. angew. Chem. **21**, 578 (1908).
[2]) Hammick, Journ. chem. Soc. **III**, 381 (1917).

[1]) Neumann, Langer und Köhler, Archiv Erzbergbau **1**, S. 55 (1931).

und dort auch als SO_2 berechnet. Bis zu 200° überwiegt im allgemeinen die Adsorption; bei 400° überwiegt bei weitem die Reaktion, während die Adsorption nur noch gering ist. Auffallend ist, daß die gefundenen Ferrosulfatmengen mit der Temperatur nicht zunehmen, sondern daß bei 400° fast ebensoviel Ferrosulfat gefunden wurde wie bei 200°. Eine Erklärung hierfür liegt vielleicht in der Oberflächenverschlechterung durch fortschreitende Sinterung.

Auch beim Eisenoxyd sind die Versuche reversibel.

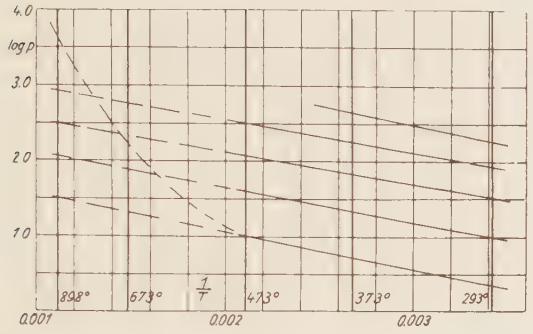

Fig. 10.

Trägt man die Versuchsergebnisse so auf, daß man die adsorbierte Menge SO_2 konstant hält und den Logarithmus des Druckes für die reziproken Temperaturen aufzeichnet (Fig. 10), so erhält man für die Versuche bis 200° gerade Linien, die aber bei höherer Temperatur ähnlich wie beim Platin abbiegen. Die Abweichung bei 400° ist jedenfalls auf die Abnahme der Adsorption infolge starker Oberflächenverkleinerung zurückzuführen. Extrapoliert man von den

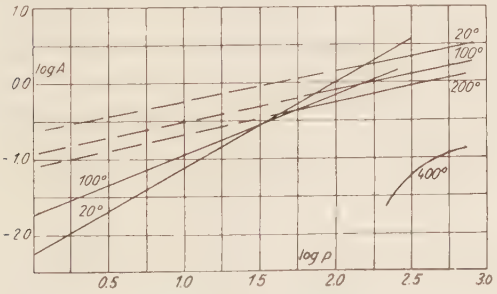

Fig. 11.

geradlinigen Kurven auf die für die Schwefelsäurekatalyse günstigste Temperatur von 625°, so ergeben sich folgende Adsorptionswerte:

Bei 35,5 mm 0,05 ccm SO_2/g Fe_2O_3
„ 120 „ 0,20 „ „
„ 302 „ 0,50 „ „
„ 934 „ 1,00 „ „

Diese Zahlen erscheinen reichlich hoch und unwahrscheinlich.

Wendet man wieder die Freundlichsche Gleichung $A = \alpha \cdot p^{1/n}$ auf die Isotherme am Eisenoxyd an, so bekommt man auch hier nicht eine einzige Gerade, wie es die Gleichung verlangt, sondern man muß wieder für die höheren Belegungsdichten anders geneigte Geraden annehmen, um die erhaltenen Werte einordnen zu können. Die Werte für log p, 1/n, log α und α sind in der nächsten Tabelle angegeben. Die Berechnung ist für die Isothermen bei 20,100 und 200° durchgeführt. Wie aus Fig. 11 ersichtlich, liegen die Knickpunkte der Geraden in der Gegend log p = 2,15 — 2,3.

Konstanten für die Freundlichsche Gleichung

Temp. °C	log p	1/n	log α	α
20	2,1 —3,0	0,40	—0,62	0,240
	0 —2,1	1,16	—2,26	0,0055
100	2,3—3,0	0,41	—0,90	0,126
	0 —2,3	0,75	—1,67	0,0408
200	0 —3,0	0,38	—1,00	0,100

Für log α sind wieder Werte eingesetzt, die man erhält, wenn man die Geraden bis zum Schnittpunkt mit der Ordinate verlängert.

Wendet man die Langmuirsche Gleichung auf die Adsorption des SO_2 am Eisenoxyd an und trägt man die gemessenen Werte so auf,

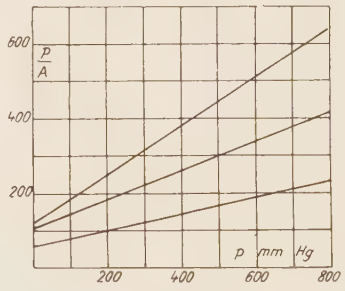

Fig. 12.

daß auf der Ordinate p/A, auf der Abszisse der Druck p steht, dann bekommt man ein Bild wie auf Fig. 12.

Temp. °C	Druck p mm	A gef.	A berechnet nach Freundlich	A berechnet nach Langmuir
20	4,6	0,031	0,032	0,069
	41,3	0,300	0,412	0,551
	274,5	2,187	2,263	2,210
	584,7	3,050	3,070	3,091
	705,2	3,138	3,295	3,285
	787,9	3,437	3,460	3,400
100	17,9	0,181	0,233	0,156
	185,4	0,913	1,057	1,047
	283,7	1,306	1,272	1,328
	432,2	1,557	1,513	1,610
	749,6	1,925	1,898	1,942
200	161,2	0,718	0,692	0,701
	276,3	0,991	0,845	0,920
	508,9	1,094	1,072	1,140
	663,8	1,201	1,185	1,220

Die Werte geben bei allen Temperaturen zwischen 20 und 200° gerade Linien, nur ganz wenige Punkte fallen heraus. Das deutet darauf hin, daß die Langmuirsche Theorie auf das Eisenoxyd sehr gut paßt.

Berechnung der Konstanten für die Langmuirsche Gleichung.

Temp. °C	l/ab	l/a	a	b
20	66	0,21	4,76	0,00318
100	108	0,37	2,70	0,00342
200	130	0,62	1,61	0,00478

Aus den so ermittelten Werten für a und b sind dann nach der Gleichung $A = \frac{a \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p}$ die adsorbierten Mengen berechnet und mit den gefundenen verglichen. Die in der vorigen Tabelle zusammengestellten Werte zeigen recht gute Übereinstimmung.

Adsorptionswärmen an Eisenoxyd.

Die Ergebnisse der direkten Messung der Adsorptionswärme an Eisenoxyd waren schon angegeben. In den Fig. 13 und 14 sind die differentialen Adsorptionswärmen einmal in Abhängigkeit vom Druck, das andre Mal in Abhängigkeit von der adsorbierten Menge aufgetragen. In beiden Fällen liegen die Anfangswerte bei niedrigem Druck und niedriger Belegungsdichte bei etwa 30 000 cal, um dann bis auf etwa 7000 cal herunterzugehen. Bei der Adsorption der ersten Gasmengen wird also ein größerer Wärmeeffekt erzeugt als von den später zugegebenen Mengen. Es scheint fast so, als ob der Wärmeeffekt bei höherer Belegungsdichte einem konstanten Endwert zustrebe. Die Adsorptionswärmen bei 20° liegen höher als

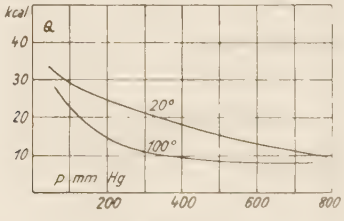

Fig. 13.

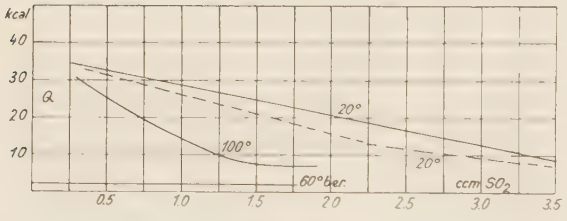

Fig. 14.

die entsprechenden bei 100°; mit steigender Temperatur ist also eine Abnahme der Adsorptionswärme festzustellen.

Anders verhalten sich die integralen Adsorptionswärmen, d. h. die Adsorptionswärmen, die bei dem angegebenen Anfangsdruck gemessen wurden, wenn man zu dem entgasten Adsorbens, vom Druck Null beginnend, auf einmal eine entsprechende Menge Gas zugibt. Die so gefundenen Werte liegen sämtlich um 30 000 cal herum, ganz gleichgültig, ob es sich um kleine oder große Gasmengen handelt oder ob es Versuche bei 20 oder 100° sind. Die integrale Adsorptionswärme scheint also im vorliegenden Falle unabhängig zu sein sowohl von der adsorbierten Menge als auch von der Temperatur. Es wurden auch die Adsorptionswärmen aus den Isothermen nach Clausius-Clapeyron berechnet, wobei die Isothermen von 20, 100 und 200° verwendet wurden.

Adsorptionswärmen nach Clausius-Clapeyron.

Ads. SO_2 ccm/g	T_1	T_2	p_1	p_2	Q gilt für °C	Q berechnet cal/Mol
0,05	293	373	2,5	6,0	60	2370
	293	473	2,5	10,0	110	2220
	373	473	6,0	10,0	150	1780
0,2	293	373	10,0	25,0	60	2480
	293	473	10,0	40,0	110	2120
	373	473	25,0	40,0	150	1650
0,5	293	373	30,0	70,0	60	2310
	293	473	30,0	105,0	110	1910
	373	473	70,0	105,0	150	1420
1,0	293	373	80,0	175,0	60	2120
	293	473	80,0	300,0	110	2020
	373	473	175,0	300,0	150	1890
1,5	293	373	160,0	400,0	60	2480

Die so berechneten Werte für Q bei 60, 110 und 150° sind in Fig. 15 eingezeichnet. Auch hier ist eine Abnahme der Adsorptionswärme mit der Temperatur zu beobachten, jedoch ist kein größerer Anstieg nach der Seite der geringeren Drucke und Belegungen festzustellen.

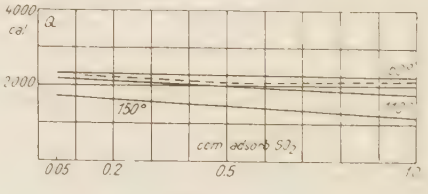

Fig. 15.

Die Kurven verlaufen fast linear. Die Werte liegen bei 60° zwischen 2500 und 2100 cal/Mol, bei 110° zwischen 2200 und 1900, bei 150° zwischen 1900 und 1400 cal/Mol.

Berechnet man die Adsorptionswärmen aus der Neigung der Geraden, die man erhält, wenn man den Logarithmus des Druckes p gegen die

reziproke Temperatur aufträgt, so ergeben sich die Werte der nachfolgenden Tabelle (Fig. 15. gestrichelte Kurve):

Ads. SO_2 ccm/g	tg α	Q cal/Mol
0,05	500	2280
0,2	450	2060
0,5	450	2060
1,0	450	2060

Auch hier bekommt man Werte, die zwischen 2300 und 2000 cal liegen. Die Werte stimmen gut überein mit den nach Clausius-Clapeyron berechneten. Wenn man aber die berechneten Adsorptionswärmen mit den gefundenen vergleicht, so ergibt sich, daß die gemessenen viel höher liegen als die berechneten. Während die gemessenen Adsorptionswärmen Werte von 36 000 bis 7000 cal liefern, liegen die berechneten um 2000 cal herum. Beim Platin lagen die gemessenen Adsorptionswärmen ebenfalls bedeutend höher, sie waren aber an verschiedenen Platinproben gewonnen worden. Andere Messungen am Eisenoxyd liegen nicht vor.

Bei sonstigen in der Literatur bekannt gegebenen gemessenen und berechneten Werten findet man manchmal Übereinstimmung, z. B. bei Titoff[1]), öfter aber stimmen die Werte nicht. Magnus und Braner[2]) haben die Wärmetönungen des CO_2 an Holzkohle bestimmt; die berechneten Werte lagen etwa 1000 cal höher als die experimentell gefundenen.

Für die Erklärung der Differenzen bei den vorliegenden Versuchen scheidet die Annahme der Kapillarkondensation aus, da die Kondensationswärme niemals so hohe Beträge annimmt und auch der Verlauf der Adsorption keine Anhaltspunkte hierfür liefert. Auf apparative Fehler ist der Unterschied auch nicht zurückzuführen, da dann eher zu niedrige Werte hätten gefunden werden müssen. Der Unterschied ist also entweder auf eine Oberflächenveränderung oder einen chemischen Vorgang zurückzuführen, der jedoch nicht erfaßt werden konnte.

Adsorption von SO_2 an Chromoxyd.

Über Adsorption von Gasen an Chromoxyd sind zwar einige Arbeiten erschienen, sie behandeln aber nicht die Adsorption von Schwefeldioxyd. So hat O. Schmidt[3]) die Adsorption von Wasserstoff, Argon, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Methan, Kohlendioxyd, Ammoniak, Wasserdampf und einigen andern Gasen an verschiedenen Oxyden, darunter auch an Chromoxyd gemessen. An Chromoxyd und Gemischen von Chrom- und Zinkoxyd haben Garner und Kingman[1]) die Adsorption von Wasserstoff und Kohlenoxyd bestimmt. Taylor und Kistiakowsky[2]) untersuchten an einem Chrom-Zinkoxyd-Gemisch die Wasserstoffadsorption; diese Arbeit wurde fortgesetzt von Kistiakowsky und Flosdorf[3]). Die Adsorption von SO_2 an Chromoxyd ist bisher noch nicht gemessen worden.

Für die Adsorptionsbestimmung mußte ein möglichst aktives Chromoxyd hergestellt werden. Fällt man aus einer Chromsalzlösung das Hydroxyd und versucht durch Glühen das Wasser restlos zu entfernen, so muß man nach Budnikow und Krause[4]) bis auf 850° erhitzen. Da dadurch schon ein beträchtliches Sintern eintritt, außerdem aber nach Rothaug[5]) immer etwas Chromichromat sich bildet, so war diese Herstellungsweise nicht verwendbar. Ein anderer Weg ist die Zersetzung von Chromnitrat oder -oxalat; auch hier besteht die Gefahr, daß sich beim Erhitzen Chromichromat bildet; jedoch kann man dies vermeiden, wenn man die Zersetzung im Wasserstoffstrom vornimmt. Für die Versuche wurde deshalb in folgender Weise verfahren: Ein von Schering-Kahlbaum bezogenes Chromnitrat ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9$ aq) wurde in einem Glaskolben im Wasserstoffstrom langsam im Sandbad auf 250° erhitzt. Dabei schmilzt das Präparat zunächst im Kristallwasser, dieses verdampft dann nach und nach, und es bleibt eine lockere, dunkelgrüne Masse von reinem Chromoxyd zurück. Chromat konnte darin nicht nachgewiesen werden. Hingegen enthielt das Präparat, wie im Laufe der ersten Versuche festgestellt wurde, eine Spur Sulfat, das wohl davon herrührte, daß das Nitrat aus sulfathaltigem Hydroxyd hergestellt worden war. 1 g des Chromoxydes enthielt 5,5 mg Chromsulfat, also etwa 0,5 %. Diese geringe Menge störte die Adsorptionsmessungen nicht. Eine Entfernung solch geringer Mengen von Sulfat durch Auswaschen ist aussichtslos. Für die Dichte des Chromoxyds wurde nach Landolt-Börnstein der Wert 5,21 eingesetzt. Das erhaltene Präparat erwies sich tatsächlich als außerordentlich aktiv. Schon die erste zugegebene SO_2-Menge verschwand fast augenblicklich, ohne das es möglich war, einen Druck am Manometer abzulesen. Auch weitere zugegebene

[1]) Titoff, Ztschr. physikal. Chem. **74**, 641 (1910).
[2]) Magnus und Braner, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **151**, 140 (1926).
[3]) O. Schmidt, Ztschr. physikal. Chem. **133**, 263 (1928).

[1]) Garner und Kingman, Nature **126**, 352 (1930); Trans. Faraday Soc. **27**, 322 (1931).
[2]) Taylor und Kistiakowsky, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2468 (1927).
[3]) Kistiakowsky und Flosdorf, Journ. physica Chem. **34**, 1907 (1930).
[4]) Budnikow und Krause, Kolloidztschr. **55**, 330 (1931).
[5]) Rothaug, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **84**, 165 (1914).

Mengen SO_2 waren in wenigen Sekunden verschwunden. Bei geringeren Chromoxydmengen trat dasselbe ein; es ist aber nicht zweckmäßig, zu wenig Adsorbens zu verwenden, weil dann die auftretenden Wärmeeffekte zu klein werden, um noch mit genügender Genauigkeit gemessen werden zu können. Infolgedessen mußte für die Versuche am Chromoxyd die oben beschriebene größere Bürette verwendet werden, die von vornherein mit einem bestimmten größeren SO_2-Volumen gefüllt wurde, das dann einfach mit dem Adsorptionsgefäß in Verbindung gesetzt wurde. Auf diese Weise gelang es, den Adsorptionsvorgang soweit zu verlangsamen, daß eine Beobachtung des Druckabfalls möglich wurde. Für die Messungen bei Zimmertemperatur und 100° wurde wieder die Kalorimeterapparatur benutzt, für die Versuche bei 200 und 400° die einfache Apparatur I. Die Versuchsergebnisse sind in nachstehender

Adsorption und Adsorptionswärmen von SO_2 an Chromoxyd.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Anfangsdruck p_a mm Hg	Druck am Ende der Wärmeentwicklung p_b	Enddruck p_e mm	Neu ads. SO_2 $(p_a - p_e)$ ccm	Bis z. Ende d. Wärmeentw. ads. SO_2 $(p_a - p_b)$	Ges. ads. SO_2 ccm	Ads. SO_2 pro 1 g $Cr_2O_3 = A$	Ges. Wärmeentw. cal	Ads.-Wärme gemessen cal/Mol
		Temperatur 25°.		1. Reihe.	Einwage 12,4055 g			
304,9	203,3	200,3	72,702	70,631	72,702	5,423	60,9	19300
708,3	663,3	663,2	32,332	32,332	105,034	7,835	20,5	14200
		Vollständiges Abpumpen des SO_2 bei 200°, dann neue Adsorption:						
		Temperatur 25°.		2. Reihe.	Einwage wie 1.			
153,8	138,8	138,8	10,348	10,348	10,348	0,772	7,3	15800
442,3	423,1	404,2	26,821	13,520	37,169	2,773	6,54	10800
621,7	597,1	587,5	24,192	17,450	61,361	4,577	6,26	8000
764,1	752,3	735,9	18,606	8,453	79,967	5,965	2,57	6800
		Temperatur 20°.		3. Reihe.	Einwage 12,2397 g.			
40,8	17,9	13,2	19,154	15,896	19,154	1,565	28,9	40700
240,0	213,6	188,6	36,043	18,518	55,196	4,510	19,0	23000
501,5	482,0	459,6	28,796	13,927	83,993	6,863	11,3	18200
769,6	754,1	754,1	11,322	11,322	95,315	7,787	6,29	12500
		Temperatur 100°.		1. Reihe.	Einwage 13,5018 g.			
92,4	62,4	53,7	25,724	19,941	25,724	1,905	37,9	42500
		Temperatur 100°.		2. Reihe.	Einwage 12,5687 g.			
184,0	132,4	122,2	41,437	34,605	41,437	3,297	46,6	30200
404,6	387,9	375,7	19,653	11,358	61,090	4,860	7,85	15500
587,8	576,8	573,8	9,655	7,574	70,745	5,629	5,05	15000
791,1	784,5	782,0	4,772	4,592	75,517	6,008	2,59	12600
		Temperatur 100°.		3. Reihe.	Einwage 11,5575 g.			
89,4	58,8	51,8	25,081	20,660	25,081	2,170	31,9	34500
325,5	304,1	288,6	25,331	14,699	50,412	4,362	11,7	17900
537,2	528,0	520,8	12,567	6,430	62,979	5,449	4,91	17100
750,4	743,8	744,0	7,628	4,648	70,607	6,108	3,28	15800
		Temperatur 200°.		1. Reihe.	Einwage 0,8543 g.			
45,3	—	13,5	0,955	—	0,955	1,118	—	—
254,2	—	199,0	1,980	—	2,935	3,436	—	—
398,5	—	379,7	0,763	—	3,698	4,329	—	—
560,1	—	549,3	0,501	—	4,199	4,915	—	—
723,6	—	714,9	0,424	—	4,623	5,411	—	—
		Temperatur 200°.		2. Reihe.	Einwage 1,4393 g.			
132,4	—	24,0	3,350	—	3,350	2,328	—	—
370,7	—	296,9	2,790	—	6,140	4,266	—	—
654,1	—	628,5	1,277	—	7,417	5,153	—	—
		Temperatur 400°.		1. Reihe.	Einwage 1,2853 g.			
104,7	—	33,5	1,736	—	1,736	1,351	—	—
380,1	—	318,0	1,976	—	3,712	2,888	—	—
556,3	—	537,0	0,693	—	4,405	3,427	—	—
		Temperatur 400°.		2. Reihe.	Einwage 1,7621 g.			
25,5	—	4,9	0,472	—	0,472	0,268	—	—
199,4	—	88,7	2,933	—	3,405	1,932	—	—
424,6	—	366,5	1,985	—	5,390	3,059	—	—
632,8	—	600,7	1,133	—	6,523	3,702	—	—
798,1	—	782,5	0,784	—	7,307	4,147	—	—
		Temperatur 400°.		3. Reihe.	Einwage 1,8921 g.			
210,9	—	59,5	4,020	—	4,020	2,124	—	

Tabelle und in Fig. 16 zusammengestellt, bzw. als Isothermen eingezeichnet.

Die Adsorption nimmt auch hier den üblichen Verlauf, die Isothermen steigen zuerst steiler an und werden dann allmählich flacher; die Adsorption nimmt ab mit steigender Temperatur. Die Form der Isothermen ist die gleiche wie früher. Die adsorbierte Menge pro Gramm Adsorbens ist hier aber bedeutend größer als am Platin und am Eisenoxyd, was wohl mit der aktiveren Oberfläche des Chromoxyds zusammenhängt.

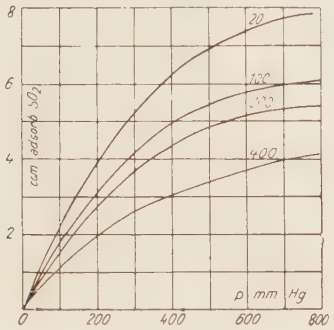

Fig. 16.

Auch hier konnte wieder wie beim Platin bei wiederholter Adsorption an dem zwischendurch entgasten Adsorbens eine Oberflächenverschlechterung festgestellt werden. Während am frischen Oxyd bei 25° eine Adsorption von 7,8 ccm SO_2 gefunden wurde, betrug sie an dem gebrauchten nur 6 ccm.

Am frischen Oxyd waren die Werte vollkommen reproduzierbar, wie aus der Tabelle hervorgeht.

Die Wärmetönung wurde auch hier nur bei 20 und 100° gemessen; es soll später noch näher darauf eingegangen werden.

Die Adsorption des SO_2 am Chromoxyd verläuft ebenfalls, wie am Eisenoxyd, reversibel.

Nach den Erfahrungen, die beim Platin und beim Eisenoxyd gemacht worden waren, schien es auch am Chromoxyd möglich, daß Reaktionen zwischen SO_2 und dem Adsorbens auftraten. Die Reaktionen, die schon beim Eisenoxyd erörtert wurden, sind in gleicher Weise am Chromoxyd denkbar. Vor allem ist die Reduktion des Oxyds nach:

$$Cr_2O_3 + SO_2 = CrSO_4 + CrO$$

möglich. Da Chromosalze an der Luft nicht beständig sind, würde man also Chromisulfat finden. Sulfitbildung aus CrO und SO_2 ist auch hier sehr unwahrscheinlich, es würde auch hier sofort Oxydation eintreten. Hingegen wäre eine Sulfidbildung möglich, auf die also zu prüfen war. Auch ein Zerfall des SO_2 nach:

$$3\ SO_2 = 2\ SO_3 + S$$

hätte stattfinden können; in diesem Falle hätte wohl das SO_3 mit Chromoxyd unter Chromisulfatbildung weiter reagiert; es hätte also Chromisulfat gefunden werden müssen.

Zur analytischen Untersuchung wurde das vollkommen entgaste Oxyd mit heißem Wasser behandelt, filtriert, das Filtrat heiß mit Ammoniak versetzt, das überschüssige Ammoniak weggekocht, das ausgeflockte Chromhydroxyd abfiltriert, ausgewaschen und das Filter verascht. Das geglühte Chromoxyd gab direkt die in Lösung gegangene Menge des ursprünglichen Oxydes an. Gleichzeitig wurde im Filtrat noch eine Sulfatbestimmung ausgeführt. Bei der Analyse des reinen ungebrauchten Chromoxyds wurde auf diese Weise der oben erwähnte Gehalt an 0,5% Chromsulfat gefunden, der auch bei allen weiteren Bestimmungen auftrat. Auch bei höheren Temperaturen, selbst bei 400° wurde immer nur diese geringe Menge Sulfat gefunden, so daß also eine Reduktion des Chromoxyds durch SO_2 nicht stattgefunden hat. Die Untersuchung auf Sulfid wurde ausgeführt durch längeres Kochen des Oxyds mit Salzsäure und Prüfen der Dämpfe mit Bleipapier auf H_2S. Auch diese Prüfung verlief stets negativ. Es wurde mehrere Male versucht, in den adsorbierten Gasen beim Abpumpen SO_3 festzustellen, diese Probe verlief ebenfalls negativ. Es war also am Chromoxyd bis 400° keinerlei Reaktion mit SO_2 festzustellen.

Wenn man jetzt wieder die adsorbierte Menge SO_2 konstant hält und die Werte für log p in Abhängigkeit von 1/T aufzeichnet, so ergibt sich folgendes.

Bis 200° liegen die Werte ausgezeichnet auf geraden Linien, die Werte bei 400° sind aber sämtlich in bezug auf die Gerade zu hoch, d. h. die Adsorption verschiebt sich nach höheren Drucken, oder mit anderen Worten, die Adsorption nimmt mit höheren Temperaturen stärker ab als nach der linearen Beziehung zwischen log p und 1/T zu erwarten ist. Das ist wieder auf eine Oberflächenverringerung zurückzuführen, die auch beim Chromoxyd zu beobachten war, wenn auch bei weitem nicht in dem Maße wie beim Eisenoxyd, weshalb auch hier die Abweichung von der Geraden noch nicht so auffallend ist wie beim Eisenoxyd.

Wenn man jetzt wieder auf die Temperatur extrapoliert, bei der das Chromoxyd seine beste Katalysatorwirkung im Kontaktprozeß ausübt, also etwa 575°, so bekommt man folgende Adsorptions-Werte: 0,25 ccm SO_2 bei 56 mm, 0,5 ccm SO_2 bei 110 mm, 1,0 ccm SO_2 bei 150 mm, 2,0 ccm SO_2 bei 400 mm, 3,0 ccm SO_2 bei 830 mm.

Diese Werte gelten selbstverständlich nur angenähert, es ist sogar anzunehmen, daß bei 575° eine noch größere Sinterung auftritt, so daß höchst wahrscheinlich die tatsächlich adsorbierten Mengen sehr klein werden.

Wenn man die Freundlichsche Gleichung auf die Adsorption von SO_2 an Cr_2O_3 anwendet, so bekommt man auch hier nicht eine Gerade, wie es die Gleichung verlangt, sondern 2 sich schneidende Geraden wie beim Platin und beim Eisenoxyd. Nur die 400°-Werte kann man (bis auf einen bei verhältnismäßig niedrigem Druck) auf eine einzige Gerade einzeichnen. Für die übrigen Temperaturen liegen die Knickpunkte in der Gegend von log p = 2,5. Für die Freundlichschen Konstanten ergeben sich die in der nachstehenden Tabelle angegebenen Werte. Mit diesen Konstanten wurden die Isothermen der folgenden Tabelle berechnet. Sie stimmen im allgemeinen recht gut mit den gefundenen Werten überein. (Figur 17.)

Für die Prüfung, ob auch die Langmuirsche Formel auf die Versuche mit SO_2 an Chromoxyd anwendbar ist, wurde in der früher geschilderten Weise aus den p/A-Werten und den Drucken p die Fig. 18 gezeichnet. Wie man sieht, bekommt man auch hier gerade Linien für alle Temperaturen. Die aus diesen Geraden berechneten Konstanten a und b sind in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt. Den Vergleich zwischen den gemessenen und den nach Langmuir berechneten adsorbierten Mengen gibt die vorhergehende Tabelle.

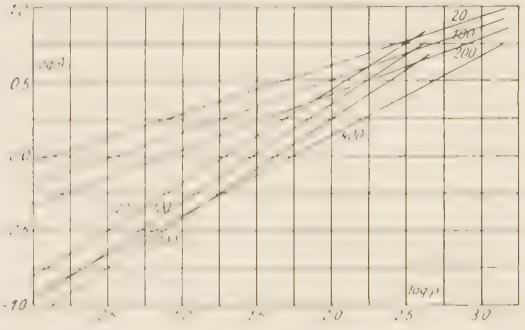

Fig. 17.

Konstanten für die Freundlichsche Gleichung.

Temp. °C	log p	1/n	log α	α
20	2,6 — 2,0	0,33	— 0,05	0,890
	0 — 2,6	0,61	— 0,78	0,166
100	2,4 — 3,0	0,34	— 0,21	0,617
	0 — 2,4	0,64	— 0,93	0,118
200	2,5 — 3,0	0,35	— 0,27	0,538
	0 — 2,5	0,66	— 1,04	0,091
400	0 — 3,0	0,55	— 0,98	0,105

Konstanten für die Langmuirsche Gleichung.

Temp. °C	1/a • b	1/a	a	b
20	26	0,09	11,10	0,00346
100	36	0,12	8,33	0,00333
200	39	0,13	7,69	0,00334
400	65	0,17	5,88	0,00262

Temp. °C	Druck p mm	A gefunden	A berechnet nach Freundlich	A berechnet nach Langmuir
20	40,8	1,565	1,600	1,372
	240,0	4,510	4,680	5,022
	501,5	6,863	6,930	7,035
	769,6	7,787	8,010	8,061
100	92,4	1,905	2,120	1,957
	184,0	3,297	3,297	3,163
	404,6	4,860	4,765	4,775
	587,8	5,629	5,403	5,515
	750,4	6,108	5,886	5,930
200	45,3	1,118	1,127	1,007
	245,2	3,436	3,499	3,452
	398,5	4,329	4,362	4,377
	560,1	4,915	4,915	4,982
	723,6	5,411	5,386	5,415
400	210,9	2,124	1,998	2,094
	104,7	1,351	1,350	1,264
	380,1	2,888	2,752	2,926
	556,3	3,427	3,408	3,488

Die Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Werten ist befriedigend; für die SO_2-Adsorption an Chromoxyd lassen sich also beide Theorien, die Freundlichsche und die Langmuirsche verwenden.

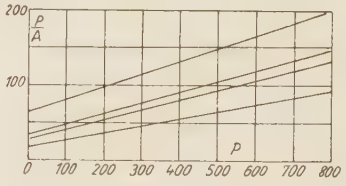

Fig. 18.

Adsorptionswärmen an Chromoxyd.

Die Adsorptionswärmen wurden bei 20 und 100° gemessen. Die Werte sind in der Tabelle auf S. 18 eingetragen, graphisch dargestellt sind sie in den Fig. 19 und 20. In Fig. 19 sind die differentialen Adsorptionswärmen in Abhängigkeit von der adsorbierten Menge aufgezeichnet. Es ist hier ebenso wie beim Eisenoxyd, eine hohe Wärmetönung bei den ersten adsorbierten

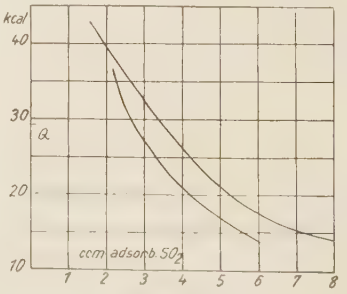

Fig. 19.

Anteilen festzustellen, während bei den weiteren adsorbierten Mengen eine allmähliche Abnahme stattfindet: Bei 20° sinkt sie von 40 700 cal auf 12 500 cal, bei 100° liegen die gemessenen Wärmen in ihrem ganzen Verlaufe etwas niedriger, doch erreichen die ersten Beträge bei verhältnismäßig niedrigen Drucken die bei 20° gemessenen Wärmetönungen; sie bewegen sich zwischen 34 500 und 12 600 cal. Die Unterschiede zwischen den beiden Temperaturen 20 und 100° sind also ziemlich gering. Noch geringer werden die Unterschiede, wenn man die Adsorptionswärmen in Abhängigkeit vom Druck aufzeichnet, wie das in Fig. 20 geschehen ist. Da gewisse Schwankungen bei den Messungen im Kalorimeter unvermeidlich sind, verteilen sich hier die Werte gleichmäßig über eine schmale Fläche, die man durch den gezeichneten Kurvenzug darstellen kann, der sowohl die für 20 als auch die für 100° geltenden erfaßt. Während also beim Eisenoxyd eine deutliche Abnahme der Adsorptionswärmen mit steigender Temperatur zu beobachten war, werden am Chromoxyd die Unterschiede sehr klein.

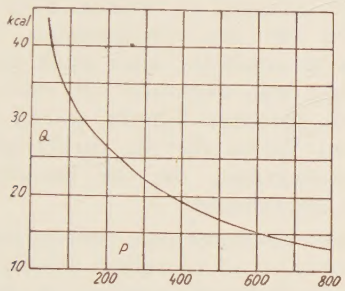

Fig. 20.

Die integralen, vom Druck Null ansteigend gemessenen Adsorptionswärmen geben für das Chromoxyd nicht das einheitliche Bild wie beim Eisenoxyd. Dort konnten sie als konstant angenommen werden für sämtliche Drucke bis 760 mm, hier wurde beträchtliche Streuung beobachtet. Allzu großer Wert ist diesen Zahlen nicht beizumessen, da hier nur sehr wenige Messungen vorliegen. Möglicherweise ist der bei 304 mm gemessene Wert zu niedrig, so daß man vielleicht für 20° eine integrale Adsorptionswärme von etwa 40 000 cal annehmen kann, für 100° eine solche von etwa 35 000 cal.

Berechnet man jetzt wieder die Adsorptionswärmen nach Clausius-Clapeyron aus je 2 Isothermen, so ergeben sich die in folgender Tabelle zusammengestellten Werte. Die Werte sind graphisch in nachstehender Fig. 21 aufgetragen. Die Form der Kurven ist hier sehr sonderbar. Die Anfangswerte bei niedriger Belegungsdichte liegen für alle berechneten Temperaturen um 700 cal herum, bei größerer Belegungsdichte steigen die Werte an und erreichen 1200 cal.

Adsorptionswärmen berechnet nach Clausius-Clapeyron.

Ads. SO_2 ccm	T_1	T_2	p_1	p_2	Q gilt für °C	Q ber. cal/Mol
0,25	293	373	6,5	8,4	60	693
	293	473	6,5	10,2	110	690
	373	473	8,4	10,2	150	678
0,5	293	373	13,0	16,6	60	662
	293	473	13,0	20,3	110	683
	373	473	16,6	20,3	150	710
1,0	293	373	26,7	33,7	60	630
	293	473	26,7	41,0	110	655
	373	473	33,7	41,0	150	685
3,0	293	373	115,0	160,0	60	893
	293	473	115,0	210,0	110	923
	373	473	160,0	210,0	150	952
5,0	293	373	275,0	425,0	60	1180
	293	473	275,0	600,0	110	1190
	373	473	425,0	600,0	150	1210

Berechnet man die Adsorptionswärmen aus der Geraden, die man aus dem Verhältnis log p : 1/T bekommt, so ergeben sich folgende Werte:

Ads. SO_2 ccm	tg α	Q cal/Mol
0,25	150	685
0,5	160	730
1,0	150	685
3,0	160	730
5,0	230	1050

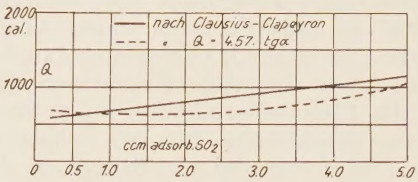

Fig. 21.

Auch diese Werte bewegen sich in der Größe der oben berechneten, sie steigen mit zunehmender Belegungsdichte an; die Kurve ist im Kurvenblatt besonders angedeutet.

Vergleicht man die berechneten Adsorptionswärmen mit den gemessenen, dann ergibt sich auch hier wieder wie beim Eisenoxyd eine große Differenz. Die gemessenen liegen durchweg erheblich höher und ungefähr in derselben Größenordnung wie beim Eisenoxyd. Die Form der berechneten Kurven weicht vollständig von den bisherigen Erfahrungen ab, während die Form der gemessenen Kurven damit sehr gut übereinstimmt. Da auch die Größenordnung der Adsorptionswärmen mit sehr vielen direkt gemessenen anderer Autoren gut stimmt, so dürften die direkt gemessenen Adsorptionswärmen in diesem Falle wohl die richtigeren sein.

Besprechung der Ergebnisse.

Wie einleitend betont wurde, sollten die vorliegenden Messungen dazu beitragen, über die Adsorptionsverhältnisse bei der Katalyse genaueres auszusagen. Dazu war es nötig, die Versuche auch auf oxydische Stoffe und auf höhere Temperaturen auszudehnen. Es wurde vorläufig aber nur die Adsorption von SO_2 gemessen, während zu einem vollständigen Bilde der Schwefelsäurekatalyse vor allem noch die Adsorption des Sauerstoffs gehört. Die Adsorption verläuft an allen untersuchten Stoffen, d. h. an Platin, Eisenoxyd und Chromoxyd gleichmäßig; bei Temperaturen bis 200° ist nur reine Adsorption festzustellen, die überall reversibel verläuft. Die Form der Isothermen weist keine Besonderheiten auf. Wir haben es also mit reiner physikalischer Adsorption zu tun, bei der die Gasmoleküle an der Oberfläche des Adsorbens unter dem Einfluß der Oberflächenkräfte aufgespeichert und festgehalten werden, ohne daß irgend welche chemischen Kräfte dabei wirksam sind. Diese Adsorption nimmt mit zunehmender Temperatur allmählich ab, so daß für die Temperaturen, bei denen die untersuchten Stoffe katalytisch am wirksamsten sind, die Adsorption des SO_2 sicher nur eine sehr untergeordnete Rolle spielen kann. Das gilt vor allen Dingen von den Oxyden, deren Oberfläche gegen Temperaturerhöhung sehr empfindlich ist und die schon bei 400° ganz deutliche Oberflächenverschlechterungen aufweisen. Bei Temperaturen über 200° ist teilweise noch reine Adsorption (wie beim Chromoxyd) vorhanden, daneben setzen aber schon chemische Reaktionen ein, beim Platin die Platinsulfidbildung, beim Eisenoxyd die Ferrosulfatbildung. Bei der Schwefelsäure-Katalyse wird vorhandener Sauerstoff das entstehende Platinsulfid sofort wieder zersetzen, möglicherweise spielt also dieser SO_2-Zerfall bei der Katalyse eine Rolle. Im Falle der Eisensulfatbildung gelang es, die beiden Vorgänge zu trennen und auch hier ein starkes Zurückgehen der Adsorption festzustellen. Es läßt sich daraus der Schluß ziehen, daß bei etwa 600°, eine Temperatur, bei der Eisen- und Chromoxyd gute Katalysatoren sind, in der Hauptsache oder ausschließlich die chemische Reaktion für die Katalyse maßgebend sein wird. Beim Platin liegen die Verhältnisse noch unübersichtlicher, da vielleicht zur Adsorption und zur Reaktion noch ein Lösungsvorgang hinzutritt. Gerade in der letzten Zeit hat sich zwischen Taylor und Benton einerseits und Ward und Steacie andrerseits ein Streit erhoben, ob man „aktivierte Adsorption" oder Lösung annehmen soll. Taylor[1]) hatte unterschieden zwischen physikalischer und aktivierter Adsorption und unter letzterer diejenige Adsorption verstanden, die nicht schnell, mit kleiner Adsorptionswärme und meist bei niedriger Temperatur verläuft (wie die physikalische), sondern langsam, mit hoher Adsorptionswärme und meist bei höheren Temperaturen. Auch Benton[1]) macht diesen Unterschied. Demgegenüber sind Ward[2]) und Steacie[3]) der Ansicht, daß es nicht nötig sei, eine aktivierte Adsorption anzunehmen, sondern man könne diesen Vorgang der langsamen Gasaufnahme ganz gut als Lösungsvorgang ansehen. Auf den Einwand Taylors[4]), daß es sich bei der Lösung nur um sehr viel kleinere Mengen handeln könne, weist Steacie[5]) nach, daß es sich um durchaus mögliche Mengen handele. Ob bei den vorliegenden Versuchen am Platin bei 300 und 400° ein Lösungsvorgang mitbeteiligt ist, läßt sich nicht entscheiden. An den Oxyden, an denen ja auch eine schnellere Adsorption, deren Wärme direkt meßbar war, und eine nachfolgende langsame Adsorption gefunden wurde, ist wohl kaum an eine Lösung von Schwefeldioxyd zu denken. Eine aktivierte Adsorption bei den vorliegenden Versuchen anzunehmen, erscheint aber auch nicht nötig. Das einzige, was eventuell für eine aktivierte Adsorption sprechen könnte, wären die auffallend hohen Werte für die direkt gemessenen Adsorptionswärmen, die die berechneten beträchtlich übersteigen.

Die Adsorptionswärmen sind bei beiden Oxyden von annähernd derselben Größenordnung; bei niedriger Belegung nehmen sie Beträge um etwa 40 000 cal/Mol an, um dann allmählich abzusinken. Mit steigender Temperatur ist ein Absinken der Adsorptionswärmen zu beobachten, das beim Eisenoxyd deutlich, beim Chromoxyd weniger merklich ist. Im allgemeinen nimmt man an, daß die Adsorptionswärme mit steigender Temperatur sinkt, wie es auch die Berechnung aus den Isothermen erfordert. Die in der Literatur vorhandenen direkten Messungen der Adsorptionswärme widersprechen sich in dieser Beziehung. Blench und Garner[6]) haben bei Messung der Adsorptionswärme von CO_2 an Holzkohle einen allmählichen Anstieg von 52 kcal/Mol bei 18° auf 224 kcal bei 450° gefunden. Dagegen haben Magnus und Braner[7]), ebenfalls bei Messung der Adsorptionswärme des CO_2 an Kohle, eine Abnahme von 7490 cal bei 17° bis auf 7370 cal bei 37° festgestellt; ferner fanden Käl-

[1]) Taylor, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 578 (1931).

[1]) Benton, Trans. Faraday Soc. 28, 201 (1932).

[2]) Ward, Trans. Faraday Soc. 28, 399 (1932).

[3]) Steacie, Journ. physical Chem. 35, 2112 (1931).

[4]) Taylor, Trans. Faraday Soc. 28, 444 (1932).

[5]) Steacie, Trans. Faraday Soc. 28, 617 (1932).

[6]) Blench und Garner, Chem. Journ. London 125, 1288 (1924).

[7]) Magnus und Braner, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 151, 140 (1926).

berer und Schuster[1]) bei der Adsorptionswärme von CO_2 an Silikagel eine Abnahme von 6400 auf 5760 cal für das Temperaturintervall 0—75°. Die erwähnten Messungen von Blench und Garner sind wohl auf eine Reaktion des CO_2 mit der Kohle zurückzuführen, wie auch die Autoren selbst vermuten.

Wenn man die gemessenen Werte für die Adsorption mit den theoretischen Berechnungen verschiedener Autoren vergleicht, so kann eine gute Übereinstimmung mit der Theorie von Langmuir festgestellt werden. Mit der Freundlichschen Isothermengleichung ist sie nur dann annähernd genau, wenn man verschiedene Werte für die Konstanten der Gleichung einführt, wie das oben bei den einzelnen Stoffen näher ausgeführt wurde. Das letztere Verfahren ist unbefriedigend, weil die beiden Geltungsbereiche nicht scharf voneinander getrennt werden konnten.

(Eingegangen am 24. Mai 1933.)

[1]) Kälberer und Schuster, Ztschr. physikal. Chem. **141**, 270 (1929).

Lebenslauf

Ich, Erich Kurt Hermann Goebel, wurde geboren am 30. Juli 1896 als Sohn des Postsekretärs Wilhelm Goebel zu Breslau. Hier besuchte ich zunächst 4 Jahre die Volksschule, dann von 1906 bis 1914 das Königl. Friedrichs-Gymnasium. Im August 1914 verließ ich dieses nach Bestehen der Reifeprüfung und trat im September 1914 als Kriegsfreiwilliger ins Heer ein. Den Krieg machte ich zuerst als Infanterist, später als Sanitäter mit, wurde 3 mal verwundet und geriet bei der letzten Verwundung am 14. Oktober 1918 in französische Kriegsgefangenschaft, aus der ich Ende 1919 wieder nach Deutschland zurückkehrte. Anfang 1920 begann ich mein Studium an der Universität Breslau, zunächst als Mediziner, bald darauf wurde ich Chemiker. Von Ende 1920 ab studierte ich Chemie an der Technischen Hochschule Breslau. 1925 bestand ich die Vorprüfung und Anfang 1928 die Diplomhauptprüfung. Seit April 1928 bin ich als Assistent an der Techn. Hochschule Breslau tätig, und zwar zunächst als außerplanmäßiger Assistent am Chem.-technologischen Institut, später als planmäßiger Assistent im Kokereilaboratorium des genannten Instituts.

Druck von J. M. Reindl, Bamberg.